Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid und p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Zäske

aus Stettin

1969

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid und p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Zäske

aus Stettin

1. Gutachter : Prof. Dr. K. Plieth

2. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 10. 7. 69

Tag der Promotion:

29. SEP. 1969

Die vorliegende Arbeit wurde im Mai 1963 im Institut für Spezielle Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin begonnen und im Januar 1969 im Institut für Kristallographie an der Freien Universität Berlin beendet.

Herrn Professor Dr. K. Plieth möchte ich für die Stellung des Themas, für seine stete Diskussionsbereitschaft, aus der mir wertvolle Anregungen erwuchsen und für seine großen Bemühungen zur Erlangung der notwendigen finanziellen und apparativen Mittel, die zur Durchführung dieser Arbeit benötigt wurden, herzlich danken.

Herrn Dr. G. Ruban danke ich für die Bereitstellung seiner Rechenprogramme für den Elektronenrechner SIEMENS 2002.

Für die Diskussion der Struktur verdanke ich Herrn Professor Dr. H. Goetz einige wichtige Hinweise.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547025_0074

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG

1,1. Allgemeines..... 7
1,2. Problemstellung..... 8

2. FESTLEGUNG DER ELEMENTARZELLE

2,1. Darstellung von Einkristallen..... 9
2,2. Allgemeine Beschreibung der Kristalle..... 9
2,3. Bestimmung der Gitterkonstanten..... 11
2,4. Diskussion der Achsenfestlegung..... 12

3. DIE PATTERSON - SYNTHESE

3,1. Ermittlung der Intensitäten..... 14
3,2. Intensitätskorrekturen
3,2.1. Korrelation und Skalierung..... 15
3,2.2. Polarisations - LORENTZ - Korrektur..... 16
3,2.3. Absorptionskorrektur..... 17
3,2.4. Temperaturkorrektur..... 18
3,3. Berechnung und Darstellung der PATTERSON - - Funktion..... 19

4. ERMITTLUNG DER SCHWERATOMPARAMETER

4,1. Raumgruppendiskussion..... 20
4,1.1. Diskussion der Raumgruppe $P2_1$..... 21
4,1.2. Diskussion der Raumgruppe $P2_1/m$..... 24
4,1.3. Diskussion der Raumgruppe $P2_1/a$..... 24
4,1.4. Diskussion von in $P2_1/a$ "verbotenen" Reflexen.... 26
4,2. Festlegung der Schweratomparameter..... 28

5. VORLÄUFIGE UNTERSUCHUNGEN AN p-Cl-PHENYL-DIPHENYL-PHOSPHINSULFID

5,1. Kristallhabitus und Elementarzelle..... 30
5,2. Intensitätsinformation und Raumgruppe..... 33
5,3. Der N(z) - Test..... 35

5,4. PATTERSON - Synthesen..... 35
5,4.1. Ermittlung der $|F|^2$ - Werte..... 36
5,4.2. Deutungsversuche der dreidimensionalen PATTERSON - Synthese..... 38
5,4.3. Einfluß von Überlagerungen auf die Maxima der HARKER - Linie..... 40
5,5. Isotypiebeziehungen zum p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid..... 43

6. VERFEINERUNG DER STRUKTUR VON p-Br-PHENYL-DIPHENYL-PHOSPHINSULFID

6,1. Ablauf der Verfeinerungen..... 45
6,2. Ergebnisse..... 47

7. BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER STRUKTUR

7,1. Molekülgeometrie..... 63
7,1.1. Allgemeiner Überblick..... 65
7,1.2. Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel.. 68
7,2. Bemerkungen zur Packung in der Elementarzelle..... 73

8. ZUSAMMENFASSUNG..... 78

9. LITERATURVERZEICHNIS..... 79

1. Einleitung.

1,1. Allgemeines.

Aus Untersuchungen von H.GOETZ et al. [1],[2]) der Dipolmomente,UV - und IR - Spektren von p-X-Phenyl-diphenylphosphinen mit X = H, Cl, Br, OCH_3 und $N(CH_3)_2$ sowie von entsprechenden Phosphinoxiden und - sulfiden folgt,daß eine Mesomerie gemäß A ↔ B ↔ C (Abb. 1) vorliegen muß,die vom Substituenten X sowohl im Grund - als auch im Anregungszustand beeinflußt wird.

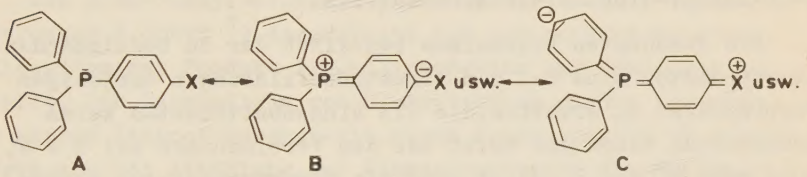

Abb. 1. Mesomeriezustände an p-X-Phenyl-diphenyl-phosphinen.

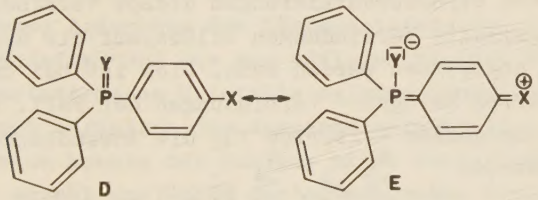

Abb. 2. Mesomeriezustände an p-X-Phenyl-diphenyl-phosphinoxiden und -sulfiden.

Für die Phosphinoxide und - sulfide wird im Grundzustand auf eine nur wenig substituentenabhängige Mesomerie gemäß D ↔ E (Abb. 2) geschlossen,während im Anregungszustand die Beteiligung von E größer ist und mit zunehmendem Donatorcharakter von X steigt.

Die Kenntnis der Kristallstrukturen dieser Verbindungen würde zur vollständigen Klärung dieses Problems wesentlich beitragen. Besonderes Interesse würde unter diesem Gesichts-

punkt den drei C - P - C - Bindungswinkeln sowie den P - C - und P - Y - Bindungslängen in Abhängigkeit von X und auch dem X - C - Bindungsabstand selbst zukommen. Darüberhinaus wäre auch der Einfluß von Y auf die drei C - P - C - Winkel von allgemeinem Interesse.

1,2. Problemstellung.

Aus der Reihe der hierzu notwendigen Strukturaufklärungen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit speziell mit der Kristallstruktur des p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfids und liefert außerdem wesentliche Beiträge zur Struktur des p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfids.

Die genauesten Ergebnisse bezüglich der zu bestimmenden Atomparameter sind bei den Strukturaufklärungen derjenigen Verbindungen zu erwarten,die als Ringsubstituenten keine Schweratome haben,das heißt bei den Verbindungen mit X = H, OCH_3 oder $N(CH_3)_2$. Jedoch sind die Strukturanalysen dieser Verbindungen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Den Anfang der Strukturaufklärungen dieses Verbindungstyps müssen zwangsläufig Verbindungen bilden,auf die die Schweratommethode angewendet werden kann. Dies ist bei den beiden oben angeführten Halogen - Verbindungen der Fall. Das von G.A.SIM [3]) angegebene Kriterium für die Anwendbarkeit der Schweratommethode

$$r = \sum_{1}^{N_s} f_s^2 \Big/ \sum_{1}^{N_l} f_l^2 \geq 1 \ ,$$

in dem f_s und f_l für die Atomformfaktoren der schweren und leichten Atome stehen,wird im Falle der Brom - Verbindung bereits vom Bromatom allein erfüllt,im Falle der Chlor - Verbindung von den drei Atomen P, S und Cl gemeinsam. Das hieraus resultierende Problem,primär die Koordinaten von drei Atomen feststellen zu müssen,sollte,wenn nicht Komplikationen anderer Art auftreten,grundsätzlich lösbar sein. Daher wurde zuerst mit der Strukturaufklärung des p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfids begonnen. Nebenher wurden bereits orientierende Versuche [4]) mit der Brom - Verbindung

durchgeführt,um notfalls auf diese Substanz ausweichen und die Struktur der Chlor - Verbindung über etwaige Isotypiebeziehungen aufrollen zu können. Da dies aus später detailliert zu erläuternden Gründen tatsächlich notwendig wurde, soll hier zunächst mit den Versuchen am p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid begonnen werden.

2. Festlegung der Elementarzelle.

2,1. Darstellung von Einkristallen.

Das p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid wurde von Herrn Professor H.GOETZ [1]) dargestellt und als polykristallines, pulverförmiges Produkt freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Zur Darstellung von Einkristallen wurden Lösungen in heißem Äthanol hergestellt,deren Konzentration so gewählt wurde,daß bei Abkühlung auf Zimmertemperatur die Kristallisation noch nicht einsetzte. Der Kristallisationsprozeß wurde nach Überführen der Lösung in eine Petri - Schale durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur eingeleitet und bis zur völligen Trockne fortgesetzt. Die entstandenen Kristalle zeigten linealförmigen Habitus. Durch Variation der Ausgangskonzentration bei der Kristallisation konnte der Habitus nicht beeinflußt werden, sondern nur Anzahl und Größe der entstehenden Einzelindividuen. Bestrahlungsversuche mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung zeigten,daß die Kristalle im Bereich der zur Erlangung der notwendigen Intensitätsinformationen zu erwartenden Bestrahlungsdauern unempfindlich gegen Luft und Röntgenstrahlen sind.

2,2. Allgemeine Beschreibung der Kristalle.

Oberhalb einer gewissen Mindestgröße zeigte das erhaltene Kristallmaterial erhebliche Neigung zur Ausbildung von Verwachsungs - und auch von Druckzwillingen bei der Entnahme aus dem Kristallisationsgefäß. Die unverzwillingt aus dem Kristallisationsgefäß überführbaren Kristalle waren bezüg-

lich ihrer Größe für röntgenographische Belange zwar gut geeignet, für Messungen auf dem Reflexionsgoniometer aber wesentlich zu klein. Daher kann die Beschreibung der Kristalle hier nur schematisch gegeben werden, wobei als Achsenbezeichnungen und Flächensymbole diejenigen verwendet werden, die der gewählten und im Anschluß zu besprechenden (vgl. 2,3. und 2,4.) Aufstellung der Elementarzelle entsprechen.

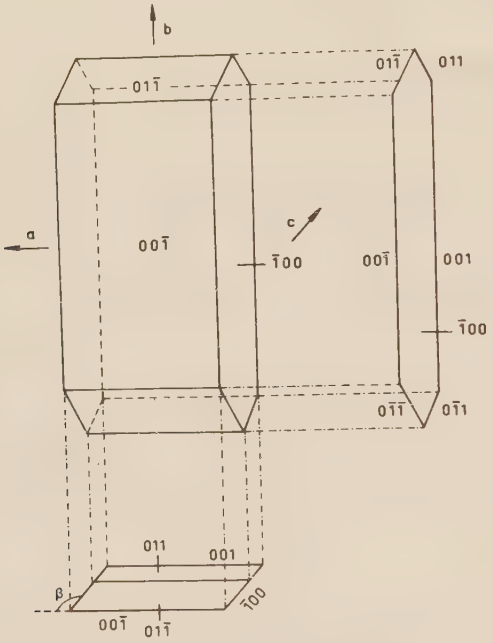

Abb. 3. Schematische Darstellung der Einkristalle.

Die Hauptwachstumsrichtung entspricht der b - Achse (Abb. 3.). Die größten ausgebildeten Flächen sind in jedem Fall {001}. Die Stirnseiten der Lineale werden durch Flächen des Typs {011} ausgebildet, während die Seitenkanten durch die Fläche 100 bzw. $\bar{1}00$ gebildet werden. Bei einzelnen Kristallen sind die Flächen $01\bar{1}$ und 011 und damit auch $00\bar{1}$ und 001

unterschiedlich groß,wobei die Spiegelebene senkrecht zur b - Achse jedoch erhalten bleibt.

2,3. Bestimmung der Gitterkonstanten.

Die Festlegung der Achsenrichtungen bezüglich des Kristalls wurde in einer vorangegangenen Arbeit von C.HARTLEY [4],[5] durchgeführt und konnte hier übernommen werden,da sie sich mit der für das p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid (siehe dort) getroffenen Festlegung als identisch erwies.

Die für den weiteren Verlauf der Strukturaufklärung notwendigen Drehkristall - und WEISSENBERG - Aufnahmen um [100] und [010] wurden jedoch routinemäßig nochmals auf die Gitterkonstanten hin ausgewertet,wobei sich Abweichungen von den HARTLEYschen Werten ergaben. Diese Abweichungen resultieren augenscheinlich aus der ungenauen Kenntnis der Filmradien. Die Eliminierung dieser Unsicherheit ist bei WEISSENBERG - Aufnahmen direkt ohnehin nicht möglich. Bei der untersuchten Verbindung war jedoch die Bewältigung dieses Problems bei Drehkristallaufnahmen nach der üblichen Methode durch asymmetrische Aufnahmen nach STRAUMANIS unmöglich,da die Wärmeschwingungen (Temperaturfaktor) einen derart starken Einfluß ausübten,daß Reflexe mit Glanzwinkeln $\Theta > 45^{o}$,wenn überhaupt,dann mit so schwacher Intensität auftraten,daß eine Auswertung mit der erforderlichen Genauigkeit ausgeschlossen war. Daher wurden je eine spezielle WEISSENBERG - Aufnahme um [100] und [010] als Drehrichtungen angefertigt,denen Pulveraufnahmen von Ag als Eichsubstanz (a_o = 4,08624 Å) [6] überlagert wurden. Unter Berücksichtigung der dadurch ermöglichten Radius - Korrektur ergaben sich für die Gitterkonstanten:

a_o = 17,49 Å
b_o = 11,07 "
c_o = 9,34 "
ß = 108,7° .

Daraus ergibt sich das Volumen der Elementarzelle V zu

1712,9 $Å^3$. Nach $Z = V \cdot D \cdot N_L / M$ ergibt sich mit der von C. HARTLEY experimentell bestimmten Dichte $D = 1{,}458\ g/cm^3$, dem Molekulargewicht $M = 373{,}26$ und der LOSCHMIDTschen Zahl $N_L = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle $Z \approx 4$ (4,03). Mit $Z = 4$ errechnet sich die röntgenographische Dichte zu $1{,}447\ g/cm^3$.

2,4. Diskussion der Achsenfestlegung.

Für die Achsenfestlegung standen zur Verfügung drei auf die Identitätsperiode in Drehachsenrichtung hin ausgewertete Drehkristallaufnahmen um die a -,b - und c - Richtung gemäß Abb. 3 , ferner WEISSENBERG - Aufnahmen um die a - und b - Richtung nach dem Pseudoäquatorverfahren.

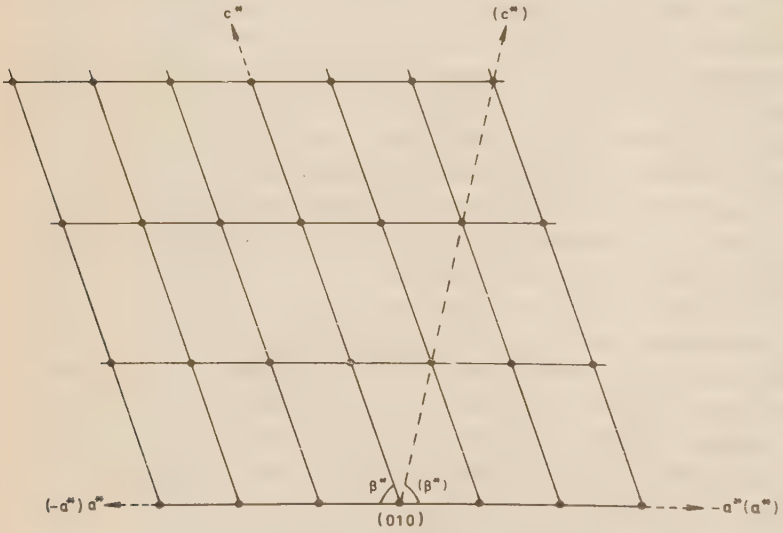

Abb. 4. Schematische Darstellung eines Ausschnittes der reziproken Gitterebene (h11).

Da zu diesem Zeitpunkt die technischen Möglichkeiten zu einer kompletten dreidimensionalen Strukturaufklärung

an unserem Institut noch nicht gegeben waren,hätte es sich im weiteren Verlauf der Arbeit als notwendig erweisen können,weitere Intensitäten durch Aufnahmen um die c - Richtung auswerten zu müssen. Eine entsprechende Justierung des Kristalls wäre ohne größeren Aufwand nur möglich gewesen,wenn man die in Abb. 3 mit $\bar{1}00$ (oder 100) bezeichnete, am Kristall sichtbare Fläche als Justierhilfe zur Einjustierung der mit c bezeichneten Richtung benutzen konnte.

Es war daher zu prüfen,ob dieser Richtung c im reziproken Gitter eine reziproke Achsenrichtung entspricht,die eine vernünftige Beschreibung zuläßt. Wie Abb. 4 deutlich zeigt,bieten sich zwei Möglichkeiten einer solchen rationalen Beschreibung (kleine reziproke Achsenabschnitte, reziproke Winkel möglichst nahe 90^{o}) gemäß a^{*},c^{*},β^{*} und $(a^{*}),(c^{*}),(\beta^{*})$ an. Der Vollständigkeit halber ist dabei für die zweite Möglichkeit in Hinblick auf Abb. 4 zu erwähnen,daß bei der konventionellen Festlegung (reziproker monokliner Winkel $< 90^{o}$,Aufstellung in einem Rechtssystem) b^{*} senkrecht in die Papierebene hineinläuft und dadurch für den theoretischen Referenzreflex (Konstruktionspunkt) $(0\bar{1}0)$ anzusetzen ist. Ob eine der beiden Achsen c^{*} oder (c^{*}) und wenn ja,welche einer reziproken Achse in Bezug auf die Richtung c entspricht,wurde durch folgende Zusatzversuche festgestellt: Der Kristall wurde mit b als Drehachse so einjustiert,daß ihn der Primärstrahl parallel a,also mit streifendem Einfall bezüglich der Fläche $00\bar{1}$ (Abb. 3) traf. Um diese Grundstellung wurde eine WEISSENBERG - Aufnahme mit kleinem Schwenkbereich angefertigt. Das Gleiche wurde für die Fläche $\bar{1}00$ getan. Im ersten Fall ist ein Ausschnitt einer WEISSENBERG - Aufnahme zu erwarten,der im wesentlichen die Schräglinie mit den Reflexen (001),(002),(003),... enthält. Im zweiten Fall werden die Reflexe (100),(200), (300),... auf dem Film in Form einer Schräglinie abgebildet. Der Vergleich der Schwenkaufnahmen mit einer vollständigen Äquatoraufnahme ergab,daß der in Abb. 3 gewählten Achsenfestlegung am Realkristall die in Abb. 4 durch a^{*},c^{*},β^{*}

beschriebene Aufstellung der reziproken Zelle entspricht.

3. Die PATTERSON - Synthese.

3,1. Ermittlung der Intensitäten.

Die experimentelle Grundlage der weiteren Strukturaufklärung bilden WEISSENBERG - Aufnahmen mit [010] als Drehachse vom Äquator und den Schichtlinien 1 - 7 entsprechend den Reflexen (h0l) - (h7l).

Der Querschnitt des benutzten Kristalls betrug 0,212· ·0,06 mm^2. Die Auswirkungen der Temperaturschwingungen verhinderten die Ausweitung der Messungen bis an den Rand der Reflexionskugel, so daß auch bei hohen Belichtungszeiten für Glanzwinkel $\Theta > 68^\circ$ nur noch einige wenige Reflexe mit sehr schwachen Intensitäten vermessen werden konnten. Es ist dies der gleiche Effekt, der, wie schon weiter oben erwähnt, die Radius - Korrektur bei den Drehkristall - Aufnahmen unmöglich machte.

Für alle Aufnahmen wurde mit Ni gefilterte $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung benutzt, für die nach SAGEL [6]) das gewogene Mittel aus den Wellenlängen der $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ - Strahlung $K_{\bar{\alpha}}$ = 1,5418 Å beträgt.

Die Indizierung der Reflexe erfolgte durch Umzeichnen der Aufnahmen in die jeweilige reziproke Gitternetzebene. Sie bot nach der in 2,4. besprochenen Achsenfestlegung keinerlei Schwierigkeiten.

Die Intensitätsmessung wurde mit dem integrierenden Photometer "Flying spot" der Firma JOYCE und LOEBL durchgeführt. Das Arbeitsprinzip dieses Gerätes sei kurz umrissen: Auf dem Bildschirm einer Oszillographenröhre wird innerhalb einer kurzen Zeit ein Raster aufgebaut. Dieses Raster wird durch eine Optik auf die zu vermessende Fläche projiziert und das durchfallende Licht einem aus einem Pho-

tomultiplier und einem Verstärker bestehenden Bauelement zugeführt. Die Schaltung dieses Bauelementes ist so beschaffen,daß das Ausgangssignal des Verstärkers dem Logarithmus des Momentanwertes der Lichtabsorption und damit der Filmschwärzung direkt proportional ist. In einem Integrator werden die Momentanwerte aufsummiert und die der integralen Filmschwärzung der gerasterten Fläche entsprechende Summe auf einem Meßinstrument angezeigt.

Die Messung selbst besteht aus der Bestimmung der integralen Filmschwärzung für den Reflex und den benachbarten Untergrund. Solange sich die im Reflex auf dem Film auftretenden maximalen Schwärzungen im Bereich der sogenannten Filmlinearität befinden,in dem die Beziehung Schwärzung $\sim I \cdot t$ hinreichend genau erfüllt ist,liefert die Subtraktion beider Werte die relative integrale Reflexintensität. Dieser Linearitätsbereich wurde durch Vermessung eines Filmes,auf dem mehrere WEISSENBERG - Aufnahmen des gleichen kleinen Schwenkbereiches mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen wurden,festgestellt. Es zeigte sich,daß die Linearität für Schwärzungen $< 1{,}0$ gewährleistet war. Dieser Arbeitsbereich ist auf je einen Film bezogen zur Erlangung einer genügend großen Anzahl von Intensitätsinformationen wesentlich zu klein,so daß entweder auf die Mehrfachfilmmethode zurückgegriffen oder die Anfertigung mehrerer Aufnahmen der gleichen Schichtlinie mit unterschiedlichen Belichtungszeiten vorgenommen werden muß. Dieser Methode wurde der Vorzug gegeben,wobei die Belichtungszeiten zwischen 0,5 und 50 Std. variierten. Insgesamt wurden 1421 voneinander unabhängige Reflexe $\neq 0$ vermessen.

3,2. Intensitätskorrekturen.

3,2.1. Korrelation und Skalierung.

Durch die angewandte Aufnahmetechnik entstehen zwei grundsätzliche Korrelationsprobleme: a) Aufnahmen ein und

derselben Schichtlinie unterschiedlicher Belichtungszeit und b) die Aufnahmen der verschiedenen Schichtlinien aufeinander zu beziehen.

Die Korrelation der Aufnahmen unterschiedlicher Belichtungszeit bereitet,da der einmal festgestellte Linearitätsbereich nicht überschritten wurde,keine Schwierigkeiten und entspricht lediglich der Multiplikation $I_2 \cdot t_1/t_2 = I_1$.

Das zweite Problem entspricht der Einführung einer gemeinsamen relativen Skala. Es ist vor allem dadurch relevant,daß nur die Aufnahmen einer Schichtlinie gemeinsam entwickelt wurden und Veränderungen in den Entwicklungsbedingungen,wenn auch geringfügiger Art,von Schichtlinie zu Schichtlinie nicht ausgeschlossen werden können. Diese Skalierung wurde erreicht durch die Anfertigung einer Äquatoraufnahme zu jeder Schichtlinie und Vergleich der hierauf vermessenen Reflexe mit der Original - Äquatoraufnahme. Um die Sicherheit dieser Skalierung zu erhöhen,wurde zusätzlich mit einer Äquatoraufnahme um [100] als Drehachse verglichen.

3,2.2. Polarisations - LORENTZ - Korrektur.

Zwischen den Intensitäten und den Strukturfaktoren besteht die bekannte Beziehung $I_{hkl} = K \cdot PL \cdot T^2 \cdot A \cdot |F_{hkl}|^2$. Hierin stehen K für den Absolutierungsfaktor,PL für das Produkt aus Polarisations - und LORENTZ - Faktor, T^2 für den Temperaturfaktor und A für den Absorptionsfaktor. Mit Ausnahme des Faktors K,dessen genauer Wert bei der üblichen Verwendung relativer Intensitäten primär keine gravierende Rolle spielt,wurden die Korrekturfaktoren auf der SIEMENS - - 2002 - Rechenanlage des HAHN - MEITNER - Institutes in Berlin - Wannsee berechnet. Da für diese Anlage keine der großen international üblichen Programmsprachen verwendbar war,wurden entsprechende Programme in POESIA in unserem Institut von Herrn Dr. G. RUBAN [7]) ausgearbeitet. Die im

weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Arbeitstitel der Programme für die auf der SIEMENS - 2002 durchgeführten Berechnungen beziehen sich auf diese Programmsprache und sind Bestandteile einer Reihe bisher unveröffentlichter Privatmitteilungen.

Die Berechnung des Polarisations - LORENTZ - Faktors erfolgte zweckmäßigerweise in reziproker Form und entspricht so dem Ausdruck $PL^{-1} = 2\cos^2\nu \cdot \sin 2\varphi/(1 + \cos^2 2\Theta)$ mit ν dem Schichtlinienwinkel und φ der Projektion des Glanzwinkels Θ auf die jeweilige Schichtlinie.

3,2.3. Absorptionskorrektur.

Der Massenschwächungskoeffizient der zu untersuchenden Verbindung $SPC_{18}H_{14}Br$ wurde nach $\mu/\varrho = (y_1 \cdot a_1 \cdot \mu_1/\varrho_1 + y_2 \cdot a_2 \cdot \mu_2/\varrho_2 + \ldots)/(y_1 \cdot a_1 + y_2 \cdot a_2 + \ldots)$ berechnet. In dieser Summenformel stehen die y_i für die Anzahl der Atome der Sorte i und a_i für das Atomgewicht des Elementes i. Die μ/ϱ - Werte wurden bei K.SAGEL [6]) entnommen. Der Massenschwächungskoeffizient ergibt sich zu $\mu/\varrho = 36{,}93\ g^{-1}cm^2$. Hieraus ergibt sich durch Multiplikation mit der röntgenographischen Dichte $1{,}44_7\ g/cm^3$ der lineare Schwächungskoeffizient $\mu = 53{,}4_3\ cm^{-1}$.

Das Kopfbild des für die Röntgenaufnahmen benutzten Kristalles entsprach in erster Näherung einem Rechteck von 0,06·0,212 mm Kantenlänge. In Hinblick auf die geringen Kristallabmessungen liegen die zu erwartenden Absorptionskorrekturen nicht so ungünstig,als daß die Anwendung von Näherungsverfahren ausgeschlossen erscheint. Zur Anwendung gelangte ein von G.RUBAN [7]) entwickeltes Verfahren,das eine weitgehende Modifizierung der von K.WEBER [8]) angegebenen Methode darstellt. Hierbei wird der Kristallquerschnitt durch eine ein - und eine umbeschriebene Ellipse angenähert, die Absorption für beide Fälle berechnet und zwischen den Werten interpoliert. Im ungünstigsten Fall betrug die durch Absorption bedingte Schwächung 32 %.

Die derart durchgeführte Absorptionskorrektur sowie die in 3,2.2. erwähnte Polarisations - LORENTZ - Korrektur sind Bestandteile eines Programms zur Berechnung von Gitterdaten mit dem Arbeitstitel GIT 3.

3,2.4. Temperaturkorrektur.

Wie weiter oben schon mehrmals erwähnt, ließ bereits das allgemeine Aussehen der Drehkristall - und WEISSENBERG - Aufnahmen auf einen recht erheblichen Einfluß der Wärmeschwingungen im Gitter auf die Intensitäten schließen. Ohne jede Kompensierung dieses Effektes wäre daher in der durchzuführenden PATTERSON - Synthese mit störenden Abbrucheffekten und insbesondere mit erheblichen Verflachungen und damit Verbreiterungen und Verschmierungen der PATTERSON - Maxima zu rechnen, und eine sogenannte "Anspitzung" [9]) der Synthese wäre durchaus wünschenswert. Üblicherweise geschieht dies durch Division der Intensitäten durch das Quadrat des mittleren Atomformfaktors $\hat{f}$, der zum Kurvenverlauf des Temperaturfaktors eine starke Analogie aufweist und sich nach $\hat{f} = G^{-1} \cdot \sum_{j=1}^{N} f_{i,j}$ berechnet. Hierin entspräche der Zähler der Summe der Atomformfaktoren aller in einer Elementarzelle vorkommenden Atome und Atomsorten und G der Gesamtzahl der in der Elementarzelle befindlichen streuenden Elektronen.

Um bereits vorhandene Rechenprogramme benutzen zu können, wurde jedoch ein anderer Weg eingeschlagen. In dem Ausdruck für den Temperaturfaktor $T^2 = \exp[-2B \cdot (\sin\Theta/\lambda)^2]$ wurde für 2B eine Rechentemperatur von 4 $Å^2$ angenommen und die Einzelwerte wurden über eine F_c - Rückrechnung mittels unserer Programme RF 15 und RF 16 ermittelt. Die Formel, auf der derartige Rückrechnungen basieren, lautet für ein Atom i $F_{ci} = T^2 \cdot f_i \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz)$ mit f_i dem Atomformfaktor und x,y,z den Koordinaten des Atoms i. Um aus dieser Gleichung die Beziehung $F_{ci} = T^2$ zu erhalten, sind also einige Modifizierungen notwendig. Durch Annahme eines Atoms mit

den Koordinaten x = y = z = 0 nimmt das cos - Glied den Wert 1 an. Damit entsteht aus der ursprünglichen Gleichung der Ausdruck $F_{ci} = T^2 \cdot f_i$. Der Atomformfaktor f_i ist eine Funktion von $(\sin\Theta)/\lambda$, die man in einer für Elektronenrechner geeigneten Weise recht gut durch den Ausdruck $f_i = Z_i/(\alpha_i + \beta_i s^2 + \gamma_i s^4)$ annähern kann. Hierin stehen Z_i für die Anzahl der Elektronen des Atoms oder Ions i, s für den Quotienten $(\sin\Theta)/\lambda$ und $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ sind stoffspezifische Konstanten. Die Rückrechnung ergibt direkt die gesuchte Temperaturkorrektur, wenn für Z = 1 (Wasserstoff) angesetzt wird und die Konstanten $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$ gewählt werden, da in diesem Fall f_i unabhängig von s wird und den Wert 1 annimmt.

3,3. Berechnung und Darstellung der PATTERSON - Funktion.

Der nach Anwendung der unter 3,2. beschriebenen Korrekturen auf die 1421 vermessenen Reflexintensitäten erhaltene Satz relativer $|F|^2$ - Werte bildete die Grundlage zur Berechnung einer dreidimensionalen PATTERSON - Synthese. Die Berechnung erfolgte mittels unseres Rechenprogrammes PAT. Sie erforderte eine Kapazität von 7000 Kernspeicherplätzen. Die Synthese lautet unter Berücksichtigung der monoklinen Kristallsymmetrie

$$P_{u,v,w} = \sum_h \sum_k \sum_l [(|F|^2_{hkl} + |F|^2_{\bar{h}kl}) \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw + (|F|^2_{\bar{h}kl} - |F|^2_{hkl}) \cdot \sin 2\pi hu \cdot \sin 2\pi kv \cdot \sin 2\pi lw].$$

Es wurden 26 u,w - Schnitte angefertigt von v = 0,00 bis v = 0,50 in Intervallen $\Delta v = 0{,}02$. Innerhalb eines jeden Schnittes lief u von 0,00 bis 0,50 und w von 0,00 bis 1,00. Die Rasterung entsprach sowohl in der u - als auch in der w - Richtung einer Intervallbreite von 0,02.

Dieser Bereich war ausreichend für die Konstruktion einer vollständigen Zelle im P - Raum, da durch die gesetzmäßig ausgelöschten Reflexe h0l mit h = 2n + 1 und 0k0 mit k = 2n + 1 in jedem u,w - Schnitt ein Symmetriezentrum vor-

liegt und der Schnitt v = 0,50 außerdem eine Spiegelebene darstellt.

Die berechneten Funktionswerte wurden auf ein maßstabgerechtes Raster (1 Å = 2 cm) übertragen und in üblicher Weise Niveaulinien eingezeichnet. Zur besseren Übersicht wurden die Graphiken der einzelnen Schnitte auf Acrylglasscheiben kopiert. Diese wurden wiederum maßstabgerecht in Bezug auf die v - Achse in einen von unten beleuchtbaren Kasten eingeführt,so daß letztlich ein plastisches Modell der gesamten dreidimensionalen Funktion zur Verfügung stand.

4. Ermittlung der Schweratomparameter.

4,1. Raumgruppendiskussion.

Für die Deutung einer PATTERSON - Synthese ist allgemein die Kenntnis der in der Elementarzelle vorhandenen Symmetrien und damit der Raumgruppe in fast allen Fällen notwendig. Üblicherweise wird dabei die wahrscheinliche Raumgruppe vorausgesetzt. Dies ist die Raumgruppe,die den aufgefundenen Auslöschungsregeln genügt. Falls mit dieser Raumgruppe keine Lösung der PATTERSON - Synthese möglich ist, muß auf die möglichen Raumgruppen ausgewichen werden.

Besitzt die wahrscheinliche Raumgruppe n Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen,so sind mögliche Raumgruppen allgemein solche,die n-1 derartige Zusatzsymmetrieelemente enthalten,wobei die Gesamtanzahl der Symmetrieelemente in der Elementarzelle erhalten bleiben kann. Mitunter bedingt der Übergang zu möglichen Raumgruppen eine Verminderung der Zähligkeit. In diesem Fall sind kristallographisch unterschiedliche und allgemein auch unabhängige Gitterkomplexe anzunehmen. Zur Beschreibung einer Pseudosymmetrie verbleibt allerdings eine Abhängigkeit der beiden Gitterkomplexe voneinander in mindestens einem Parameter.

Bei der zu untersuchenden Verbindung ist Z = 4 und die

Reflexe hOl für h = 2n + 1 und OkO für k = 2n + 1 sind ausgelöscht. Dies führte zunächst auf die wahrscheinliche Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/a$, eine Raumgruppe, die bei monoklin kristallisierenden organischen Substanzen sehr häufig vorkommt.

Bei der Anfertigung einer stark überbelichteten Aufnahme wurde das Auftreten der Reflexe $\bar{3}01$, $\bar{5}02$, $\bar{5}01$ und 303 mit sehr geringer Intensität beobachtet, die in dieser Raumgruppe verboten wären. Dieser Tatbestand könnte auf eine nur vorgetäuschte Gleitspiegelebene hinweisen. Die zu erwartende Abweichung von der idealen Gleitspiegelebene ist jedoch wegen der geringen Anzahl der Reflexe und ihrer kleinen Intensität nicht sehr groß.

Es wurde die Möglichkeit zweier kristallographisch unterschiedlicher Gitterkomplexe ins Auge gefaßt und vorsorglich eine Diskussion der möglichen Raumgruppen durchgeführt. Dies sind in erster Linie die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$.

4,1.1. Diskussion der Raumgruppe $P2_1$.

Gegen das Vorliegen dieser Raumgruppe sprechen mehrere Anzeichen. Ein in Anlehnung an [10]) durchgeführter N(z) - - Test (Abb. 5) ergibt eine hohe Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Symmetriezentrums. Obige Raumgruppe ist jedoch nicht zentrosymmetrisch.

Wegen der Zweizähligkeit der Raumgruppe ist die Annahme zweier Gitterkomplexe gemäß x,y,z und X,Y,Z für jede Atomsorte notwendig. Die aufgefundene "Pseudoauslöschung" bei Reflexen des Typs hOl für h ≠ 2n verlangt in guter Näherung X = 1/2 + x. Nach dieser Substitution erhält man als allgemeine Punktlagen x,y,z;$\bar{x}$,1/2 + y,$\bar{z}$;1/2 + x,Y,Z und 1/2 - x, 1/2 + Y,$\bar{Z}$. Aus diesen Punktlagen resultieren zwei verschiedene HARKER - Schnitte entsprechend u = 1/2 und v = 1/2.

Bei der vorliegenden Verbindung würde man für eine Analyse der Schweratome in erster Linie Brom, in zweiter Linie aber auch noch Phosphor und Schwefel zu berücksichtigen

haben. Auf dem HARKER - Schnitt v = 1/2 müßten in der unabhängigen Einheit für jedes dieser Atome zwei Peaks zu erwarten sein,die mit den Koordinaten des realen Raumes über $u_{i1} = 2x_i, w_{i1} = 2z_i$ und $u_{i2} = 2x_i, w_{i2} = 2Z_i$ verbunden sind. Zwei dieser Peaks wären,da sie einen Abstand zwischen zwei Bromatomen darstellen,von annähernd gleicher Höhe und alle anderen deutlich überragend zu erwarten. Diese Forderung ist nicht erfüllt. Auf v = 1/2 befindet sich (Abb. 6) nur ein alle anderen Peaks deutlich überragendes Maximum (I).

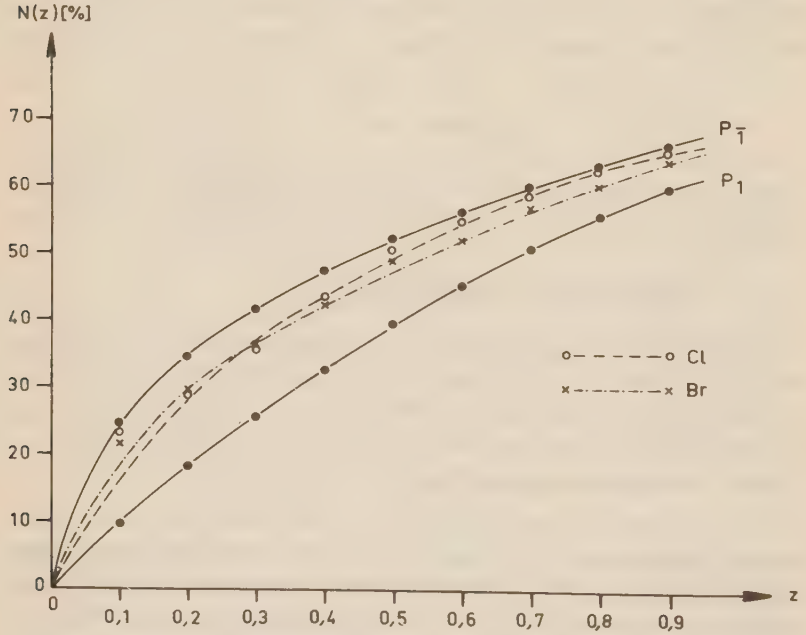

Abb. 5. N(z) - Test. Theoretische Kurven für die P1 - und P$\bar{1}$ - Symmetrie sowie experimenteller Kurvenverlauf für die Br - und Cl - Verbindung.

Zu einem ähnlichen negativen Ergebnis führt eine analoge Betrachtung des HARKER - Schnittes u = 1/2,auf dem für jedes Schweratom in der kleinsten asymmetrischen Flächen-

einheit ebenfalls zwei Maxima zu erwarten wären mit $v_{i1} = y_i - Y_i, w_{i1} = z_i - Z_i$ und $v_{i2} = y_i - Y_i, w_{i2} = Z_i - z_i$.

Abb. 6. HARKER - Schnitt v = 1/2 (asymmetrische Einheit).

Diese Bedingung ist nicht erfüllt. Allerding ist diese Feststellung nicht so bedeutungsvoll wie die im Falle des HARKER - Schnittes v = 1/2 und des N(z) - Testes, da die oben gestellte Bedingung X = 1/2 + x nur eine, wenn auch recht gute, Näherung ist. Daraus folgt, daß für den HARKER - Schnitt nicht exakt u = 1/2 als diskreter Wert angesetzt werden darf, sondern u = 1/2 $\pm$ Δx angenommen werden muß, wobei Δx nach X = 1/2 + x + Δx definiert ist. Da Δx unbekannt ist, wird die Aussage über den HARKER - Schnitt zunächst etwas unsicher, da bei der durch das verhältnismäßig große Molekül bedingten hohen Anzahl von PATTERSON - Maxima selbstverständlich auch einige in der Nähe von u = 1/2 liegen. Da Δx

konstant ist,müßte sich dann aber nahe u = 1/2 und parallel w eine Ebene sowie eine dazu zentrosymmetrische in der dreidimensionalen PATTERSON - Synthese abzeichnen,die als HARKER - Schnitt durch eine deutliche Anhäufung von Maxima ausgezeichnet ist. Dies ist nicht der Fall. Wegen dieser Befunde wurde die Raumgruppe $P2_1$ nicht weiter berücksichtigt.

4,1.2. Diskussion der Raumgruppe $P2_1/m$.

Diese Raumgruppe besitzt ein Symmetriezentrum. Die allgemeine Punktlage ist vierzählig. Um die Pseudoauslöschung bei h0l für h = 2n + 1 verifizieren zu können,muß für die spezielle Punktlage die Bedingung x,1/4,z und $\bar{x}$,3/4,$\bar{z}$ für alle Atomsorten in guter Näherung gelten.

Alle Atome der Moleküle müßten dann in einem sehr geringen Varianzbereich auf diesen beiden y - Niveaus angeordnet sein,was zwei Bedingungen zur Folge hätte: ein extrem eben gebautes Molekül und eine Anhäufung der PATTERSON - Maxima auf v = 0 und 1/2,während der übrige PATTERSON - Raum praktisch leer sein müßte. Die erste Bedingung ist aus sterischen Gründen auf keinen Fall erfüllbar und die zweite steht in krassem Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen. Die Raumgruppe $P2_1/m$ kann daher eindeutig ausgeschlossen werden.

4,1.3. Diskussion der Raumgruppe $P2_1/a$.

Die Raumgruppe $P2_1/a$ mit den allgemeinen Punktlagen (x,y,z),($\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$),(1/2 - x,1/2 + y,$\bar{z}$) und (1/2 + x,1/2 - y,z) ist ohne Berücksichtigung der wenigen schwachen h0l - Reflexe mit h = 2n + 1 die wahrscheinliche. Ihr entsprechen die HARKER - Schnitte ((u,1/2,w)) (Ebene) und [[1/2,v,0]] (Linie). Auf der HARKER - Ebene befinden sich für jedes Atom zwei zueinander zentrosymmetrische Maxima gemäß u_1 = = 1/2 + 2x;w_1 = 2z und u_2 = 1/2 - 2x;w_2 = - 2z. Entsprechend sollte sich in der asymmetrischen Einheit des Schnit-

tes v = 1/2 wegen des (Br - Br) - Vektors ein alle anderen Maxima weit überragendes Maximum befinden und der Schnitt allgemein eine große Anzahl von Maxima aufweisen. Diese Bedingung ist erfüllt (Abb. 6).

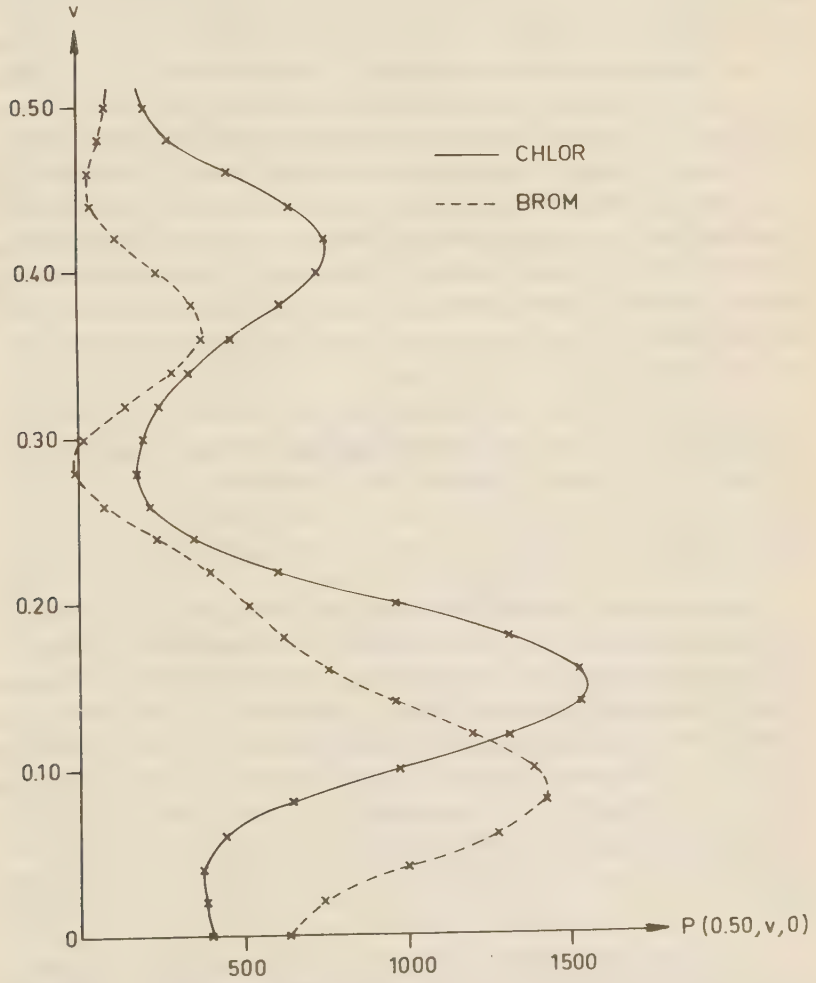

Abb. 7. HARKER - Linie 1/2,v,0 (asymmetrische Einheit).

Für die asymmetrische Einheit der HARKER - Linie, d.h. im Intervall v = 0 - 1/2, sollte ebenfalls ein überragendes Maximum ausschlaggebend sein, ferner müssen auf ihr zwei weitere Maxima wegen der (P - P) - und (S - S) - Vektoren aufzufinden sein. Zum realen Kristallraum stehen diese HARKER - Maxima nach $v_i = 1/2 \pm 2y_i$ in Beziehung.

Die erste Forderung ist (Abb. 7) eindeutig erfüllt. Es tritt jedoch nur ein weiteres deutliches Maximum auf. Dies schließt $P2_1/a$ nicht etwa aus, sondern besagt lediglich, daß ein Schwefel - oder Phosphoratom innerhalb der Elementarzelle einen y - Parameter besitzt, der sich von dem eines Bromatoms nur wenig unterscheiden kann. Das bedingt auf einem u,w - Schnitt in unmittelbarer Nähe von v = 0 mindestens ein starkes Maximum. Diese Bedingung ist zur Genüge erfüllt und zwar auch mit eindeutiger Korrelation bezüglich u,w bzw. x, z.

Nachdem die Raumgruppendiskussion die Raumgruppe $P2_1/a$ nahelegte, bleiben für die aufgefundenen Störreflexe $\bar{3}01$, $\bar{5}01$, $\bar{5}02$ und 303 nur zwei Erklärungsmöglichkeiten.

4,1.4. Diskussion von in $P2_1/a$ "verbotenen" Reflexen.

Das Auftreten verbotener Reflexe kann durch antisymmetrische Komponenten in der Ladungsdichte gebundener Atome hervorgerufen werden. Entsprechende Erscheinungen wurden bei verschiedenen Verbindungen, die im Fluorit - Typ kristallisieren sowie bei Si, Ge und Diamant beobachtet. Zur Erfassung derartiger Phänomene entwickelte B.DAWSON [11]) einen modifizierten Strukturfaktorformalismus. Er führte mit dessen Hilfe mit gutem Ergebnis eine Analyse der durch die kovalente Bindung im Diamant bedingten antisymmetrischen Ladungsdichte durch [12]).

Konkrete Überlegungen dieser Art sind wegen der in der vorliegenden Verbindung wesentlich komplizierteren Bindungsverhältnisse zwar momentan noch nicht möglich, jedoch können

derartige Effekte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit für die Erklärung wäre eine Umweganregung nach RENNINGER [13]). Danach sollten zwei reziproke Gitterpunkte,die gleichzeitig die Oberfläche der EWALDschen Beugungskugel passieren,einen dritten Reflex erzeugen, dessen Indextripel HKL sich durch die Summierung der entsprechenden Indices der Erzeugerreflexe $h_1 + h_2$,$k_1 + k_2$ und $l_1 + l_2$ ergibt. Da auf den erzeugten Reflex nur ein Bruchteil der Intensität der Erzeugerreflexe entfällt,kann der RENNINGER - Effekt nur durch Reflexpaare hoher Intensität zur Auswirkung kommen. Eine Überprüfung dieser Möglichkeit wurde bereits von C.HARTLEY [4]) versucht,der dabei zu einem negativen Ergebnis gelangte. Allerdings unterliefen ihm einige unerklärliche Fehler. So fand er die Reflexe $\bar{5}02$ und $\bar{5}01$ überhaupt nicht,deren Intensitäten auf den WEISSENBERG - - Filmen am höchsten waren. Dieser Fehler ist vielleicht erklärbar,wenn man berücksichtigt,daß das Auftreten der RENNINGER - Reflexe eventuell durch den Mosaikbau des Realkristalls beeinflußt werden kann. Jedoch zeigen einige willkürlich herausgegriffene und von C.HARTLEY als Erzeugerpaare angegebene Reflexe bei einer Nachprüfung völlig unterschiedliche x - Koordinaten auf den WEISSENBERG - Filmen und erfüllen die Beugungsbedingung damit zu ganz verschiedenen Zeiten. Dies gilt beispielsweise für die Reflexpaare 611/ /$5\bar{1}1$, $\bar{1}13/\bar{2}\bar{1}4$, $4\bar{2}3/\bar{3}22$ und $332/2\bar{3}1$,um nur einige aufzuzählen. Es war daher notwendig,die Analyse bezüglich der RENNINGER - Paare erneut durchzuführen. Hierzu wurden die Schichtlinien mit k = 1 - 7 benutzt.

Dabei ergaben sich als Erzeugerpaare für den Reflex $\bar{5}02$ sieben mögliche Paarungen: $\bar{3}11/\bar{2}\bar{1}1$, $\bar{3}21/\bar{2}\bar{2}1$, $\bar{3}31/\bar{2}\bar{3}1$, $03\bar{4}/$ /$5\bar{3}2$, $\bar{3}41/\bar{2}\bar{4}1$, $\bar{3}52/8\bar{5}0$ und $\bar{3}62/8\bar{6}0$.

Für den Reflex $\bar{3}01$ ergaben sich ebenfalls sieben mögliche Paarungen: $42\bar{3}/\bar{1}\bar{2}2$, $\bar{2}2\bar{2}/5\bar{2}1$, $\bar{3}3\bar{1}/6\bar{3}0$, $43\bar{3}/\bar{1}\bar{3}2$, $250/\bar{5}\bar{5}1$, $\bar{2}5\bar{2}/5\bar{5}1$ und $260/\bar{5}\bar{6}1$.

Dem Reflex $\bar{5}01$ entsprechen sogar zehn mögliche RENNINGER - Paare: $\bar{2}1\bar{2}/7\bar{1}1$, $21\bar{4}/3\bar{1}3$, $\bar{2}2\bar{2}/7\bar{2}1$, $22\bar{4}/3\bar{2}3$, $\bar{2}3\bar{2}/7\bar{3}1$, $74\bar{3}/\bar{2}42$, $54\bar{4}/0\bar{4}3$, $150/\bar{6}\bar{5}1$, $45\bar{4}/1\bar{5}3$ und $160/\bar{6}\bar{6}1$.

Für 303,den schwächsten der fraglichen Reflexe,konnte nur das RENNINGER - Paar $85\bar{2}/\bar{5}\bar{5}5$ gefunden werden.

Als Ergebnis der Diskussion der möglichen Umweganregung kann festgestellt werden,daß alle zusätzlich beobachteten Reflexe,die gegen die Auslöschungsregeln verstoßen,durch Umweganregung erklärt werden können. Kombiniert man diese Aussage mit den negativen Ergebnissen der Diskussion der möglichen Raumgruppen,so kann zunächst davon ausgegangen werden,daß als Raumgruppe nur die wahrscheinliche Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/a$ in Betracht kommen kann.

4,2. Festlegung der Schweratomparameter.

Bei der Deutung der PATTERSON - Synthese bezüglich der Schwefel - , Phosphor - und Bromatome bildeten zwei Fakten die Ausgangspunkte: die Richtung und die Länge des intramolekularen Abstandsvektors (P - S) konnten eindeutig erfaßt werden,da kein weiteres Maximum in der erforderlichen Nähe des Nullpunktes eine genügende Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Bindungsabstand zeigte. Ferner ergaben sich die x,z - Koordinaten für das Bromatom aus dem oben erwähnten weitaus höchsten Maximum der HARKER - Ebene v = 1/2 (Abb. 6, Maximum I). Der zugehörige y - Parameter sollte näherungsweise aus dem Hauptmaximum auf der HARKER - Linie u = 1/2, v,w = 0 zu ermitteln sein (Abb. 7). Für diesen y - Wert sind jedoch leichte Verfälschungen nicht auszuschließen,da auf die asymmetrische Einheit der HARKER - - Linie allein 21 HARKER - Maxima entfallen und sich deshalb Überlagerungen ergeben werden müssen. Diese wären für das schwere Bromatom normalerweise nicht derart ausschlaggebend,wenn nicht,wie in diesem Fall,für ein weiteres verhältnismäßig schweres Atom eine sehr ähnliche y - Koordinate zu erwarten wäre. Mit diesem ersten Koordinatentripel

für das Bromatom kann jedoch der durch zwei über das Inversionszentrum zueinander in Bezug stehenden Bromatomen aufgespannte Vektor berechnet und das zugehörige PATTERSON - - Maximum angesprochen werden. Für dieses Maximum sind so starke Verfälschungen nicht mehr zu erwarten,so daß es als Grundlage für die Bestimmung des ersten genaueren Koordinatentripels und die damit verbundene Festlegung der Bromatomparameter in der Elementarzelle benutzt wurde.

Für das Auffinden der Phosphor - und Schwefelatomkoordinaten war die Überlegung ausschlaggebend,daß das dem intramolekularen (P - Br) - Abstand entsprechende Maximum als ein recht hohes zu erwarten ist und daher nicht übersehen werden kann. Es muß sich dabei um ein Maximum handeln,das zu einem der acht Eckpunkte des PATTERSON - Raumes in einer Entfernung gelegen ist,die innerhalb vernünftiger Toleranzen dem zu erwartenden (P - Br) - Abstand entspricht. Diese Bedingung wurde mehrmals erfüllt,weshalb ein Ausschlußverfahren notwendig wurde,das auf jedes einzelne der infrage kommenden Maxima angewendet wurde. Hierzu wurde der Abstand Maximum - - Eckpunkt als Vektor an die bekannte Bromlage angetragen und so die Phosphorlage erzeugt. Die Schwefellage ergab sich dann sofort,da der Vektor (P - S),wie oben erwähnt,als bekannt angenommen werden konnte. Für diese Konstruktion wurde der gesamte Satz der intra - und intermolekularen Abstandsvektoren berechnet und jeweils mit der experimentellen PATTERSON - Synthese verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war eindeutig,da nur eine von allen Konstruktionen eine völlige Übereinstimmung mit der Synthese aufwies.

Es ergaben sich für die x,y,z - Tripel der einzelnen Atome:

Br:	0,612	0,711	0,805
P :	0,696	0,185	0,635
S :	0,646	0,048	0,753 .

Die Vorzeichen der nur mit diesen Parametern berechneten Strukturfaktoren bildeten zusammen mit den beobachteten

Strukturfaktoren die Grundlage für eine erste dreidimensionale FOURIER - Synthese. Eine solche wurde notwendig,da wegen der vielen Überlappungen entsprechende Projektionen nicht vernünftig interpretierbar waren.

Diese Berechnungen sowie die anschließenden Verfeinerungen wurden unter Benutzung des Programmsystems X - RAY - - 65 [14]) auf der Großrechenanlage des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt.

5. Vorläufige Untersuchungen an p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid.

5,1. Kristallhabitus und Elementarzelle.

Die Darstellung brauchbarer Einkristalle erfolgte durch Umkristallisation polykristalliner Pulver,die ebenfalls von Herrn Prof. H.GOETZ [1],[2]) zur Verfügung gestellt wurden. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch Alkohol/Benzol im Verhältnis von 10 : 1 Vol. - Teilen benutzt. Die angewandte Technik war analog der für die Züchtung der Brom - Verbindung. Wie dort war der Habitus der Kristalle nicht wesentlich durch Änderungen der Primärkonzentration der Verbindung zu beeinflussen. Das Gleiche gilt für Änderungen im Mischungsverhältnis des Lösungsmittels,die in einem engen Bereich versucht wurden. Die Kristalle hatten die gleiche linealartige Form wie die der Brom - Verbindung,wobei an mehreren Exemplaren eine zusätzliche Fläche zu beobachten war (Abb. 8),deren Vermessung auf einem Reflexionsgoniometer wegen der geringen Größe der Kristalle ohne Ergebnis blieb. Sie dürfte wahrscheinlich zum Typ {110} gehören.

Infolge des Habitus boten sich als Ausgangspunkt Drehkristall - und WEISSENBERG - Aufnahmen um die Linealachse an. Aus ihnen ergab sich,daß die gewählte Achsenrichtung der b - Achse einer monoklinen Elementarzelle entsprach. Analoge Aufnahmen senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung parallel zur Stirnseite der Kristalle lieferten die zu erwar-

tenden orthogonalen reziproken Gitternetze. Zusätzlich hierzu wurden Drehkristallaufnahmen um die in Abb. 8 mit c bezeichnete Richtung angefertigt. Bezüglich der Achsenfestlegung waren die im Kapitel 2,4. geschilderten Gesichtspunkte maßgebend,da die aus den oben erwähnten Aufnahmen resultierenden Gitterkonstanten einen sehr engen Bezug zum p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid aufwiesen.

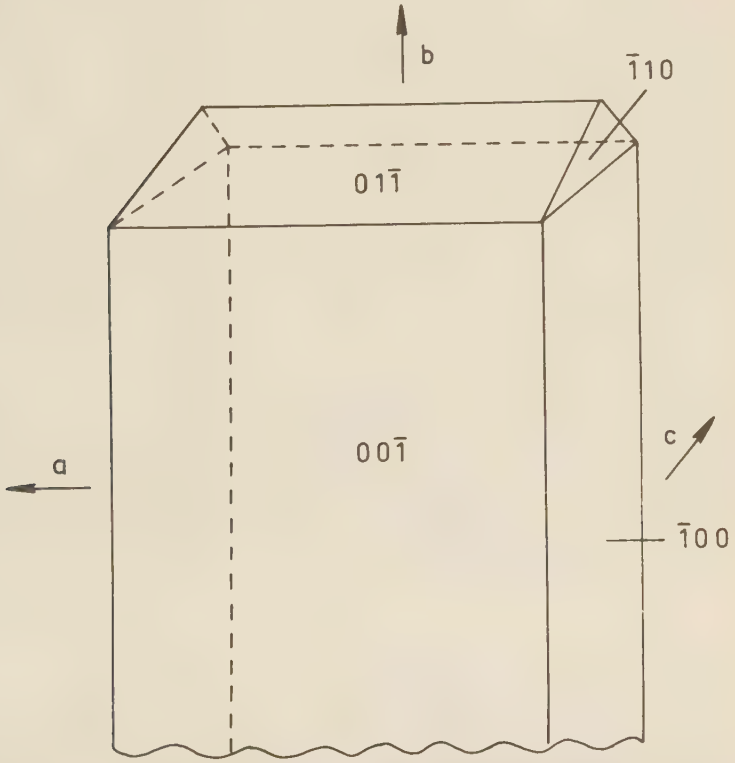

Abb. 8. Schematische Darstellung eines Kristalls der Verbindung p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid mit Flächen des Typs {110}.

WEISSENBERG - Aufnahmen in einem engen Winkelbereich um b als Drehachse und streifendem Primärstrahleinfall bezüg-

lich $00\bar{1}$ und $\bar{1}00$ waren für die Achsenfestlegung ausschlaggebend. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Drehkristallaufnahmen um a, b und c und WEISSENBERG - Aufnahmen um a und b verwendet. Eine Radiuskorrektur bei der Auswertung der Drehkristallaufnahmen durch Anwendung der STRAUMANIS - Technik war wegen der starken Schwächung der Reflexe mit hohen Glanzwinkeln durch die Temperaturschwingungen nicht möglich. Um den hieraus resultierenden systematischen Fehler möglichst zu verringern, wurden gleiche Aufnahmen mit mehreren verschiedenen Zylinderkammern angefertigt. Die Ergebnisse konnten durch Indizierungsversuche, die an einem Pulverdiffraktometerdiagramm durchgeführt wurden, ergänzt werden. Die im Anschluß angegebenen Gitterkonstanten entsprechen dem arithmetischen Mittel aus den Einzelmessungen, wobei der jeweils höchste und niedrigste Wert unberücksichtigt blieben. Ein Bewichtungsschema bei der Mittelung, das der normalerweise hohen Genauigkeit des Diffraktometerdiagramms Rechnung trüge, wurde nicht eingeführt. Infolge der niedrigen Kristallsymmetrie ist das Diagramm sehr linienreich, so daß nur verhältnismäßig wenige Linien und auch diese nur bei niedrigen Beugungswinkeln sicher zu indizieren waren. Bei derartigen Messungen im ausschließlich niedrigen Θ - Bereich hat man aber noch mit stärkeren Streuungen in den Meßwerten zu rechnen. Es können folgende Gitterkonstanten angegeben werden:

$$a_o = 17{,}39\ \text{Å}$$
$$b_o = 10{,}78\ "$$
$$c_o = 9{,}41\ "$$
$$\beta = 109{,}3^\circ$$

Die leichte Veränderung dieser Werte im Vergleich zu [5]) erklärt sich aus den dort noch nicht in dem Maße berücksichtigten systematischen Fehlern bezüglich der Filmradien.

Pyknometrische Dichtebestimmungen in Wasser und Aceton ergaben für die Dichte der Kristalle $\rho = 1{,}35\ g/cm^3$, woraus sich für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z \approx 4$ (4,11) errechnet. Mit $Z = 4$ folgt die röntgenogra-

phische Dichte $\varrho' = 1{,}311\ g/cm^3$.

5,2. Intensitätsinformation und Raumgruppe.

Integrierte WEISSENBERG - Aufnahmen mit b als Drehachse wurden vom Äquator und den Schichtlinien 1 - 7 angefertigt. Nur durch Anwendung der Mehrfachfilmmethode und Aufnahmen mit unterschiedlicher Anzahl von Integrationszyklen konnten genügend Reflexe vermessen werden (>1000),da die Intensitätsunterschiede recht groß waren. Die Vermessung selbst wurde auf einem Doppelstrahl - Densitometer der Firma JOYCE und LOEBL durchgeführt. Alle Filme wurden gleichzeitig in großen Tankgefäßen entwickelt,fixiert und gewässert,einschließlich einiger Stufenkeile,auf denen die Abhängigkeit der Filmschwärzung S von der Belichtungszeit t bei konstanten Anregungsbedingungen untersucht wurde. Bei konstanten Anregungsbedingungen gilt für die auf den Film auftreffende Intensität I die lineare Proportionalitätsbeziehung $I \sim t$. Die Auswertung der Stufenkeile wurde so vorgenommen,daß S als Funktion von t und damit von I aufgetragen wurde. Die resultierende Kurve ergibt dann ein Bild der Beziehungen zwischen I und S und wurde als Eichkurve verwendet. Die Korrelation zwischen Filmen unterschiedlicher Belichtungszeit kann leicht durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Belichtungszeiten bzw. der Anzahl der Integrationszyklen erreicht werden.

Für den Bezug zwischen nach der Mehrfachfilmmethode hergestellten Filmen ist der experimentell zu ermittelnde Filmfaktor f maßgebend. Er ist durch Division der Intensitäten sich entsprechender Reflexe auf den beiden zu korrelierenden Filmen und Mittelung über eine genügende Anzahl von Werten zu erhalten. In diese Mittelwertsbildung wurden starke und schwache Reflexe nicht einbezogen. Bei als konstant angenommenem absolutem Fehler steigt der relative Fehler zu schwachen Reflexen hin stark an,so daß die aus diesen Reflexen zu erhaltenden Quotienten eine sehr hohe

Streuung aufweisen.- Für sehr starke Reflexe vergrößert sich der absolute Fehler,da die apparativ bedingte Meßgenauigkeit abnimmt. Außerdem ist trotz der Verwendung von Stufenkeilen eine Intensitätsabhängigkeit des Filmfaktors bei starken Schwärzungen nicht mit Sicherheit auszuschliessen.

Bei drei übereinanderliegenden Filmen ergab sich der Filmfaktor f sowohl für den Bezug zwischen Film I und Film II als auch für Film II und Film III zu 2,3; als Kontrolle wurde Film I auf Film III bezogen,wobei der experimentelle Wert von 5,5 recht gut mit dem nach $f_{12} \cdot f_{23} = 2,3 \cdot 2,3 = 5,29$ zu erwartenden f_{13} übereinstimmte.

Die gewonnenen Werte der Filmfaktoren gelten nicht allgemein,da sie in Abhängigkeit von den Entwicklungsbedingungen,vom Filmmaterial und bei gleichem Filmmaterial auch schon von der Emulsionsnummer stärkeren Schwankungen unterliegen dürften.

Um die einzelnen Reflexe sicher indizieren zu können, wurden Pseudoäquatoraufnahmen um die a - und die b - Richtung in reziproke Gitternetzebenen umgezeichnet. Dabei ergaben sich die folgenden gesetzmäßigen Auslöschungen: h0l - Reflexe waren nur für h = 2n und 0k0 - Reflexe nur für k = 2n vorhanden. Als wahrscheinliche Raumgruppe erhält man somit C_{2h}^5 - $P2_1/a$. Wie bei der Untersuchung der Brom - - Verbindung wurden stark überbelichtete Aufnahmen angefertigt,um festzustellen,ob bei extrem hohen Belichtungszeiten ebenfalls Reflexe auftauchen,die diesem Auslöschungsgesetz widersprechen. Dies war der Fall; und zwar waren die Reflexe $\bar{3}05$ und $\bar{5}02$ eindeutig,wenn auch mit sehr geringer Intensität,zu identifizieren.

Für den Schluß auf eine mögliche Raumgruppe gelten jedoch völlig analoge Gesichtspunkte wie sie bei der Raumgruppendiskussion für die Brom - Verbindung bereits dargelegt wurden,so daß die Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/a$ als gesichert anzunehmen ist.

5,3. Der N(z) - Test.

Als besonderes Ausschlußkriterium für die azentrische Raumgruppe $P2_1$ ist,wie bereits in 4,1.1. erwähnt,der N(z) - - Test zu nennen. Die Ergebnisse dieses Tests gelten gleichermaßen für die rein theoretisch ebenfalls noch mögliche Raumgruppe Pa,da diese wie $P2_1$ kein Symmetriezentrum besitzt.

Zur Durchführung dieses Tests wurden die $|F|^2$ nach Intervallen sortiert mit einer Intervallbreite von $(4\sin^2\Theta)/\lambda^2 = 0{,}1$,wobei das Intervall 0 - 0,1 unberücksichtigt blieb,da durch die Aufnahmegeometrie einige Reflexe dieses Bereiches der Untersuchung entzogen werden. Dagegen müssen unbeobachtete Reflexe,die nicht gesetzmäßig ausgelöscht sind,in die Rechnung einbezogen werden. Berechnet man für jedes Intervall das arithmetische Mittel $\langle|F|^2\rangle$,so ist z definiert durch $z = |F|^2/\langle|F|^2\rangle$. Gesucht wird die Funktion N(z) für $0 < z \leqslant 1$. Damit ist N(z) definiert als relative Anzahl der Reflexe mit $|F|^2 \leq z\cdot\langle|F|^2\rangle$. Die theoretischen Ausdrücke für die Funktion lauten nach E.R.HOWELLS im azentrischen Fall $N(z) = 1 - \exp(-z)$ und im zentrischen Fall $N(z) = \mathrm{erf}(z/2)^{1/2}$. N(z) wurde in jedem Intervall für neun z - Werte (0,1;0,2 ... 0,9) berechnet und für jedes z_i über alle Intervalle gemittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 5 zusammen mit den theoretischen Kurven [15]) graphisch dargestellt.

Wie der Vergleich zeigt,tendieren die experimentellen Kurven für beide Verbindungen sehr deutlich zum theoretischen Kurvenverlauf für den zentrosymmetrischen Fall.

5,4. PATTERSON - Synthesen.

Ausgangspunkt für die Strukturaufklärung bildeten zunächst zwei Intensitätssätze der (h0l) - und (0kl) - Reflexe. Aus ihnen resultierten die PATTERSON - Projektionen P(uw) und P(vw) (Abb. 9 und 10). Langwierige Deutungsversu-

che dieser Projektionen blieben wegen der großen Schwierigkeiten infolge der hochgradigen Überlappungen erfolglos. Deshalb wurde eine dreidimensionale PATTERSON - Synthese mit Intensitätsdaten berechnet,die aus Aufnahmen um die [010] - Richtung bis zur 7. Schichtlinie gewonnen wurden. Die Berechnung der Synthesen erfolgte auf einer SIEMENS 2002 über die Programme RF 16 und PAT.

5,4.1. Ermittlung der $|F|^2$ - Werte.

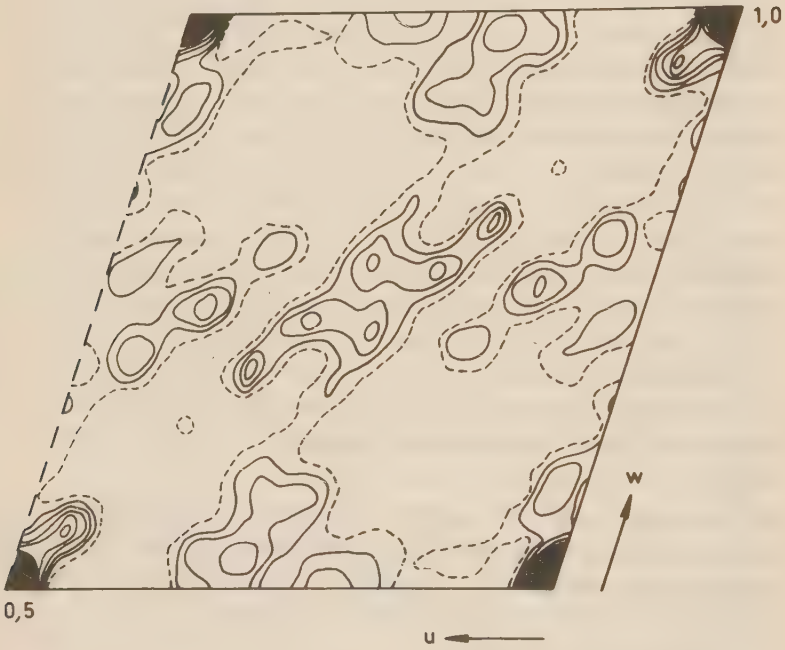

Abb. 9. P(uw) der Chlor - Verbindung (Projektion einer halben Elementarzelle).

Die zum Übergang von Intensitäten zu $|F|^2$ - Werten notwendigen Korrekturen wurden im Falle der dreidimensionalen Synthese völlig analog zu 3,2. durchgeführt. Zu ändern waren lediglich für die Absorptionskorrektur die Zahlenwerte für den Kristallquerschnitt und den Massenschwächungskoeffizienten.

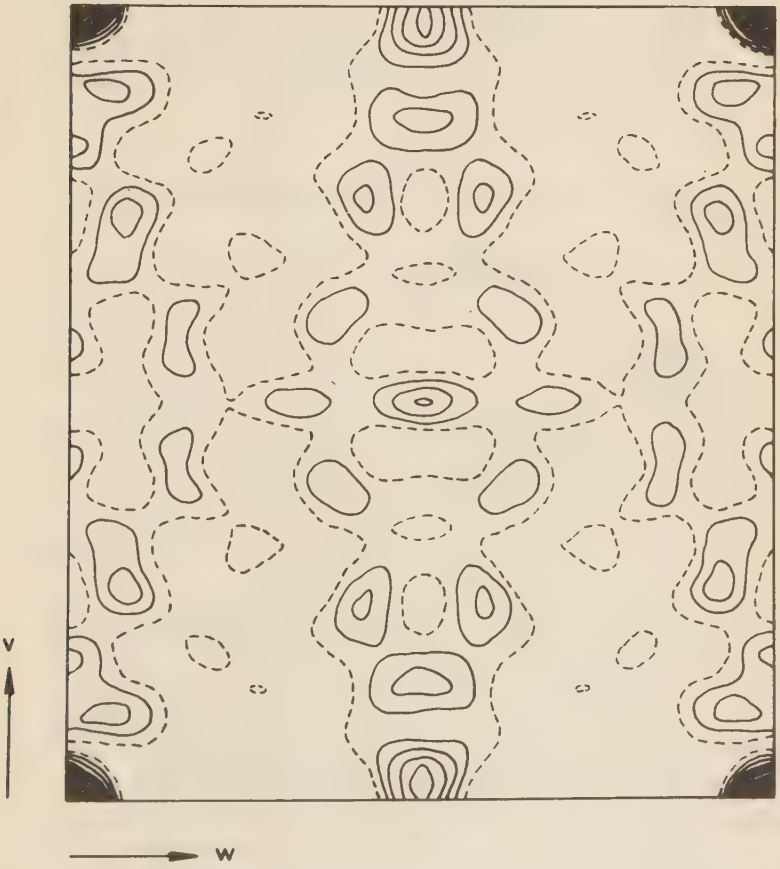

Abb. 10. P(vw) der Chlor - Verbindung.

Unter Benutzung der gleichen Formeln und Quellen wie in 3,2.3. resultiert für $\mu/\varrho = 30{,}52_6\ g^{-1}cm^2$ und ein linearer Schwächungskoeffizient gemäß $\mu = \mu \cdot D_R/\varrho = 40{,}02\ cm^{-1}$. Das Kopfbild des Kristalls entsprach in erster Näherung einem Rechteck von 0,2216 . 0,1252 mm Kantenlänge.

Während die Temperaturkorrektur für die dreidimensionale Synthese analog zu 3,2.4. durchgeführt wurde,gelangte bei den Projektionen die dort ebenfalls näher beschriebene "Anspitzung" mittels der $\hat{f}$ - Werte zur Anwendung. Eine Absorptionskorrektur wurde für die zweidimensionalen Fälle nicht durchgeführt.

5,4.2. Deutungsversuche der dreidimensionalen PATTERSON - Synthese.

Durch die gegenüber dem Bromatom wesentlich geringere Streukraft des Chloratoms ergeben sich für die Deutung der PATTERSON - Synthese auf dem für die Schweratommethode einzig rationalen und unter 4,2. beschriebenen Weg ganz erhebliche Schwierigkeiten. Zunächst konnte auch für die Chlor - - Verbindung der intramolekulare (P - S) - Vektor eindeutig angesprochen werden. Auf der HARKER - Ebene u, 0,50 ,w wären danach zwei deutliche Maxima zu erwarten,die untereinander einen Vektor aufspannen,dessen Richtung gleich der Richtung des auf die u,w - Ebene projizierten (P - S) - - Vektors entspricht,dessen Länge gegenüber der Projektion jedoch verdoppelt ist. Eine solche Kombination war eindeutig zu erkennen (Abb. 11 Punkt II und III). Der daraus bestimmbare Koordinatensatz ist jedoch bereits mehrdeutig,da infolge des geringen Unterschiedes in der Streukraft der Phosphor - und Schwefelatome (Ordnungszahlen 15 und 16) zwischen diesen beiden Atomen nicht unterschieden werden kann. Dagegen können die Koordinaten für das Chloratom primär nicht aus der HARKER - Ebene entnommen werden. Es müssen sich in ihrer asymmetrischen Einheit 18 HARKER - Maxima befinden,die allein (C - C) - Vektoren entsprechen.

Diese hohe Anzahl macht Überlappungen praktisch unvermeidlich. Eine Überlagerung von zwei (C - C) - Vektoren bedingt aber bereits ein Maximum,dessen Höhe der des zu erwartenden (Cl - Cl) - Maximums sehr nahekommt.

Abb. 11. HARKER - Schnitt u,1/2,w der Chlor - Verbindung.

Entsprechend befinden sich auf der HARKER - Ebene tatsächlich mehrere Maxima,die gemäß ihrer Höhe alle dem (Cl - - Cl) - Vektor zugeschrieben werden können. Damit man überhaupt Aussagen machen kann,müssen weitere Kriterien herangezogen werden:

a) Für den intramolekularen (P - Cl) - Vektor ist ein hohes Maximum zu erwarten. Es wurde deshalb mit dem theoretischen (P - Cl) - Bindungsabstand als Radius eine Kugel um den Nullpunkt des PATTERSON - Raumes beschrieben. Das intra-

molekulare (P - Cl) - Maximum muß dann in unmittelbarer Nähe der Oberfläche dieser Kugel liegen. Diese Bedingung wurde jedoch von zahlreichen Maxima erfüllt.

b) Da der intramolekulare (P - S) - Vektor als bekannt anzusehen ist,kann ein Maximum,das die unter a) gestellte Bedingung erfüllt,nur dann dem gesuchten (P - Cl) - Vektor entsprechen,wenn sich in seiner Nähe ein weiteres Maximum für den Vektor (S - Cl) auffinden läßt,das zu dem zu diskutierenden Maximum gerade die Vektordifferenz (P - S) aufweist. Hierdurch wurde die Anzahl der Möglichkeiten stark eingeschränkt.

c) Für den wahren (P - Cl) - und (S - Cl) - Vektor müssen sich Maxima auf der HARKER - Ebene befinden. Der Abstand zwischen ihnen ist gegeben durch die Richtung und den verdoppelten Betrag der Projektion der Vektoren auf die u,w - - Ebene.

Durch diese Kriterien wurde die Anzahl der Möglichkeiten derart eingeschränkt,daß ihre Überprüfung durch FOURIER - - Projektionen in Angriff genommen werden konnte. Die Schweratommethode ist in Bezug auf die Vorzeichen der Strukturfaktoren als anwendbar anzusehen,so daß für das richtige Modell das Auftauchen von Benzolring - Projektionen erwartet werden darf. Es zeigte sich jedoch,daß die Projektionen durch Überlappungen außerordentlich stark beeinflußt werden. Zunächst konnte zwar für einen Strukturvorschlag ein sinnvolles Ringsystem gefunden werden,die Verfeinerung,gestützt auf FOURIER - und FOURIER - Differenzsynthesen,erwies sich aber im zweidimensionalen x,z - Raum als völlig unmöglich.

5,4.3. Einfluß von Überlagerungen auf die Maxima der HARKER - Linie.

Durch die im vorigen Kapitel besprochenen Überlegungen und Resultate ist das vorliegende Drei - Atom - Problem in Bezug auf die x,z - Koordinaten der drei schweren Atome als

gelöst zu betrachten. Die Lösung ist aber erst vollständig, wenn auch die zugehörigen y - Koordinaten gesichert sind. Hier bildet die HARKER - Linie [[1/2,v,0]] (Abb. 7) den einzigen Anhaltspunkt. Die bei der Strukturaufklärung der Brom - Verbindung benutzte Kontrollmöglichkeit entfällt,da die den Abstandsvektoren zwischen gleichen Atomen über das Inversionszentrum entsprechenden PATTERSON - Maxima u,v,w = $= \pm (2x,2y,2z)$ als nur halb so hoch zu erwarten sind wie die übrigen Peaks. Damit werden sie völlig unspezifisch. Die HARKER - Linie aber läßt nur den einen Schluß zu: Es müssen in der Struktur zwei verschiedene schwere Atome vorhanden sein,die innerhalb nur geringer Toleranzen die gleiche y - Koordinate besitzen. Jede andere Erklärung für das Drei - Atom - Problem scheidet zwangsläufig aus,da sonst das überragende Maximum auf der HARKER - Linie bei $v \approx 0{,}14$ nicht mehr erklärt werden kann. Für die Berechnung der dritten y - Koordinate ist das Maximum bei $v \approx 0{,}42$ ausschlaggebend.

Die y_i - Koordinaten wurden über $v_i = 1/2 \pm 2y_i$ berechnet,mit den oben ermittelten x,z - Koordinaten in sämtlichen Permutationen kombiniert und für jede Möglichkeit alle PATTERSON - Maxima bestimmt. Dabei konnte in keinem Fall eine Übereinstimmung mit der experimentellen dreidimensionalen PATTERSON - Synthese erzielt werden.

Wie bereits in 4,2. ausgeführt wurde,ist die HARKER - - Linie extrem anfällig für Überlagerungen,deren verfälschender Einfluß bei der vorliegenden Verbindung besonders stark wird,da sie kein einziges Schweratom im eigentlichen Sinne enthält. Werden derartige Verfälschungen wie im vorliegenden Fall festgestellt,so gibt es zunächst noch einen Ausweg. Man untersucht den Einfluß,den gezielte Veränderungen der y - Koordinaten auf den R - Wert ausüben. Leider ist auch diese Methode hier nicht anwendbar. Das Schweratomkriterium von SIM [3]) ist zwar noch erfüllt und die Vorzeichen der Strukturfaktoren werden in weitaus überwiegender Anzahl durch die Atome P,S und Cl bestimmt,jedoch sind ihre

Absolutbeträge sehr stark abweichend. Selbst für einen richtigen Strukturvorschlag bezüglich der drei schweren Atome liegt der R - Wert bei 50 %. Die durch Variation der y-Koordinaten zu erwartenden Schwankungen im R - Wert liegen aber nur bei einigen Prozent,denen in diesem Bereich keinerlei Bedeutung zugemessen werden kann. Aus den hier dargelegten Gründen mußte die Strukturaufklärung der Chlor - Verbindung an dieser Stelle abgebrochen werden.

Da im weiteren Verlauf der Arbeit eine strenge Isotypie zwischen den Strukturen der Chlor - und der Brom - Verbindung nachgewiesen werden konnte,erscheint es angebracht,die Verfälschungen auf der HARKER - Linie eingehender zu diskutieren. Die in 4,2. für die Brom - Verbindung aufgefundenen Schweratomparameter erfordern folgende Maxima auf der HARKER - Linie (in Klammern stehen die experimentellen Werte):

Br : 0,078 (0,08)
P : 0,130 (0,17)
S : 0,404 (0,37)

Die Verfälschungen betragen für die beiden leichteren Atome ca. 0,04 fraktionelle Einheiten,während das starke Brom - - Maximum praktisch nicht beeinflußt wird.

Der Grund für das Scheitern der Strukturaufklärung der Chlor - Verbindung wird jetzt direkt augenfällig,wenn man insbesondere den Einfluß der Leichtatom - Leichtatom - Abstandsvektoren auf das (P - P) - HARKER - Maximum betrachtet. Die Überlagerungen sind offensichtlich so,daß dieses Maximum nach zu hohen Werten hin verschoben ist. Ohne diese Kenntnis führen alle Versuche einer Analyse des starken HARKER - Maximums der Chlor - Verbindung bei v = 0,14 zu schweren Fehlern. Es bieten sich folgende drei Deutungsversuche an:

a) Das starke Maximum wird gedeutet als strenge Überlagerung eines Phosphor - und eines Chloratoms. Es sei durch Leichtatom - Überlappungen nach zu hohen v - Werten hin verschoben. Dann müssen die hieraus berechneten y_i - Werte für

beide Atome gleichsinnig derart verändert werden,daß das theoretische HARKER - Maximum sich zu niedrigeren v - Werten verlagert. Durch einen solchen Vorgang würde man die y_P - Koordinate genau in dem Maße verfälschen,wie sich die y_{Cl} - Koordinate dem wahren Wert nähert.

b) Unter den gleichen Voraussetzungen wie bei a) soll das experimentelle Maximum als nach zu tiefen v - Werten hin verschoben betrachtet werden. Die erforderliche Korrektur bezüglich der y - Koordinaten würde in diesem Falle für beide Atome gleichsinnig in die falsche Richtung führen.

c) Das starke Maximum wird nicht als strenge Überlagerung gedeutet. Dann kann man es aufspalten,indem man die y_P - und die y_{Cl} - Koordinate gegenläufig verschiebt. Dies würde für das Chloratom eine Annäherung an den wahren Sachverhalt bedeuten,für das Phosphoratom dagegen eine zunehmende Verfälschung.

Die wirkliche Lösung hätte die Annahme vorausgesetzt, daß das starke HARKER - Maximum nicht als strenge Überlagerung zu deuten ist,also gesplittet werden muß und als Ganzes durch zusätzliche Überlappungen nach zu hohen v - Werten verschoben ist. Eine solche Annahme ergibt für das Drei - - Atom - Problem allein eine Verteilung der theoretischen HARKER - Maxima,die mit der experimentell ermittelten kaum noch Ähnlichkeiten aufweist und daher niemals als Arbeitsgrundlage dienen kann.

5,5. Isotypiebeziehungen zum p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid.

Als erstes allgemeines Anzeichen für das Bestehen von Isotypiebeziehungen zwischen den beiden untersuchten Verbindungen wurde die Ähnlichkeit ihrer Elementarzellen gewertet und weiterhin die Ähnlichkeit der Projektion P(uw) der Chlor - Verbindung (Abb. 9) mit der von HARTLEY [4]) für die Brom - Verbindung angegebenen entsprechenden Projektion. Ein

weiteres Indiz für die Isotypie ist der Vergleich der HARKER - Schnitte u,1/2,w (Abb. 6 und 11). Die den Vektoren (Halogen - Halogen),(S - S) und (P - P) entsprechenden Maxima I,II und III sind praktisch identisch. Die Kontrolle auf Isotypie wurde vervollständigt durch Überprüfung der übrigen Differenzvektoren im dreidimensionalen PATTERSON - - Raum. Das Ergebnis war in jedem Fall für beide Synthesen positiv. Hier seien nur einige dieser Kontrollen aufgeführt, die die Gesamtheit durchaus repräsentieren:

a) Es seien zu überprüfen die intramolekularen Vektoren (P - S),(P - Br) und (S - Br). Ihnen entsprechen die (experimentell bestätigten) PATTERSON - Maxima (u,v,w): (.05,.12, .90),(.08,.46,.83) und (.04,.34,.94). An völlig entsprechenden Stellen befinden sich in der PATTERSON - Synthese der Chlor - Verbindung ebenfalls hohe Maxima.

b) Es seien zu überprüfen die intermolekularen Vektoren, die aus den allgemeinen Punktlagen durch die Differenzen $[x_{Br} - (1/2 - x_P), y_{Br} - (1/2 + y_P), z_{Br} - (-z_P)]$;$[1/2 - x_S - - (-x_{Br}), 1/2 + y_S - (-y_{Br}), -z_S - (-z_{Br})]$ und $[-x_S - (x_P), -y_S - (y_P), -z_S - (z_P)]$ beschrieben werden. Ihnen entsprechen die PATTERSON - Maxima (u,v,w): (.81,.04,.44),(.46,.27, .06) und (.66,.78,.62). Alle diese Maxima treten mit erstaunlicher Übereinstimmung in beiden PATTERSON - Synthesen auf.

Diese Kontrollen ließen sich beliebig fortführen. Damit ist eine strenge Isotypie beider Verbindungen ohne jeden Zweifel bewiesen. Der Ausgangspunkt zur Bestimmung der Struktur der Chlor - Verbindung ist gegeben. Die entsprechenden Verfeinerungen wurden jedoch auf einen späteren Zeitpunkt verschoben,da es gerade für die Chlor - Verbindung besonders wünschenswert ist,möglichst genaue Intensitätsinformationen zu verwenden,weil man dann durch das Fehlen eines extremen Schweratoms besonders weitgehende und exakte Detail - Aussagen bezüglich der Benzolringe erwarten kann. In diesem Zusammenhang erweist sich die Intensitäts-

vermessung nach der Zählrohrmethode auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer jeder Filmmethode weitaus überlegen. Der Zeit - und Kostenaufwand einer Strukturverfeinerung soll deshalb einem solchen Datensatz vorbehalten bleiben.

6. Verfeinerung der Struktur von p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid.

Die Verfeinerungen der Struktur des p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfids wurden ausschließlich über die Großrechenanlage des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt unter Benutzung des dort vorhandenen Band - Programmsystems X - RAY [14]) durchgeführt.

6,1. Ablauf der Verfeinerungen.

Ausgangspunkt für die eigentliche Strukturbestimmung bildeten die in 4,2. angegebenen Koordinatentripel der Atome Schwefel, Phosphor und Brom, die aus der Deutung der dreidimensionalen PATTERSON - Synthese resultierten. Mit den Phasen dieser drei Atome wurde mit den 1421 $|F|_o$ - Werten eine FOURIER - Synthese berechnet. Aus ihr ergaben sich eindeutig neben den eingegebenen Atomen die Lagen aller 18 Kohlenstoffatome. Die auftretenden Geister erreichten in keinem Fall auch nur annähernd die Elektronendichte eines Kohlenstoffatoms und können daher zweifelsfrei ausschließlich Abbrucheffekten zugeschrieben werden. Dies ist als letzte und stärkste Bestätigung für die Richtigkeit der angenommenen Raumgruppe zu werten. Die so erhaltenen 21 Koordinatentripel wurden in einer weiteren FOURIER - Synthese nach der Parabelmethode verfeinert. Hierzu wurde der Programmteil FOUREF des X - RAY - Systems benutzt. Die anschließenden Verfeinerungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate über den Programmteil ORFLS berechnet. Die in die Verfeinerungen einbezogenen Größen waren Atomkoordinaten a, Temperaturfak-

toren ß und Skalierungsfaktoren s. Von letzteren wurden acht unterschiedliche zugelassen, je einer pro Schichtlinie, um auf diesem Wege Korrelationsungenauigkeiten der Schichtlinien untereinander zu eliminieren.

Die gesamte Verfeinerung bestand aus folgenden Schritten: 1. Verfeinerung von s und a bei einem allgemeinen isotropen ß. 2. Verfeinerung von s und ß bei konstanten a. 3. Einführung und Verfeinerung individueller isotroper $ß_i$ und anschließende Verfeinerung von s und a. 4. Einführung und Verfeinerung anisotroper individueller $ß_a$ und anschliessende Verfeinerung von s und a. 5. Verfeinerung von s, anschließend Verfeinerung der $ß_a$ und danach Verfeinerung von s und a nebeneinander.

Die hierbei vorgenommenen schrittweisen Modifizierungen der Temperaturkorrektur sind wie folgt zu beschreiben: Der allgemeine isotrope Temperaturfaktor entspricht dem DEBYE - WALLER - Faktor B in dem Ausdruck $\exp -[B\cdot(\sin^2\Theta)/\lambda^2]$, der die Schwächung eines Reflexes durch die Temperaturbewegungen angibt. Da die einzelnen Atome in der Struktur aber nicht alle völlig gleichartige Wärmeschwingungen ausführen werden, was schon infolge der Beeinflussung durch die Bindungskräfte und durch die unterschiedlichen Kernmassen gänzlich ausgeschlossen ist, muß als nächster folgerichtiger Schritt für jedes einzelne Atom ein DEBYE - WALLER - Faktor oben $ß_i$ genannt, zugelassen werden. Der Temperatureinfluß, der insgesamt auf einen Reflex schwächend wirkt, entspricht dann der Summe $\sum_i \exp -[ß_i(\sin^2\Theta)/\lambda^2]$. Als letzter Punkt ist zu berücksichtigen, daß die durch die Temperaturbewegung bedingte Verschmierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Atoms anisotrop ist, das heißt in verschiedenen Richtungen des Raumes unterschiedliche Werte annimmt. Dieser Fall wird durch $ß_a$ beschrieben. Für $ß_a$ muß dabei eine Form gewählt werden, die die räumliche Beschreibung des durch die Temperaturbewegung des Atoms dargestellten geometrischen Körpers, im allgemeinen Fall eines Ellipsoids, gestattet. Das gelingt, wenn für die Temperaturkorrektur der Ausdruck angesetzt wird:

$T = \exp -[\beta_{11} \cdot h^2 + \beta_{22} \cdot k^2 + \ldots + 2\beta_{13} \cdot hl]$, in dem sich die Einzelwerte nach $\beta_{ij} = 2\pi^2 \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot u_{ij}$ berechnen. Die Laufzahlen ij entsprechen einer Dreizeilen - Dreispalten - Matrix (ij), wobei zu berücksichtigen ist, daß ij = 13 = 31 ; 23 = 32 und 12 = 21 gilt. Der Ausdruck u_{ij} steht für das mittlere Verschiebungsquadrat. Die Temperaturbewegung eines jeden Atoms in Bezug zum Kristallraum ist dann durch die sechs β_{ij} - Werte, die in Tabelle 2 aufgelistet sind, eindeutig beschrieben.

Der oben unter 5. angegebene Rechnungstyp wurde noch dreimal wiederholt. Die Eingabedaten für jeden Schritt setzten sich aus den Ergebnissen des vorherigen Schrittes zusammen. Zur Kontrolle, ob einzelne Atomlagen trotz der sich in jedem Falle bestätigenden Konvergenz aus der wahren Lage hinausliefen, wurden an einzelne Teilschritte FOURIER - Synthesen angeschlossen. Der Abbruch der Verfeinerungen in diesem Stadium scheint gerechtfertigt, da der letzte Schritt für den R - Wert keine nennenswerte Differenz mehr brachte und die Veränderungen der Atomkoordinaten bei den drei schweren Atomen $5 \cdot 10^{-4}$, bei den Kohlenstoffatomen $2 \cdot 10^{-3}$ fraktionelle Einheiten nicht überstiegen. Es sind dies Werte, die die Grenze der Meßgenauigkeit der Filmmethode bereits zu unterschreiten beginnen dürften.

6,2. Ergebnisse.

Nach dem letzten Verfeinerungsschritt betrug der Zuverlässigkeitsindex für 1421 beobachtete Reflexe $\neq 0$ R = 13,5%. Die Auflistung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (F_o und F_c) ist als Vergleich in Tabelle 1 gegeben. Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren. Bindungslängen und - winkel sowie deren Standardabweichungen sind in Tabelle 3 enthalten. In der gewählten Bezeichnungsweise C_{ij} steht der Index i als Kennzeichnung des Benzolringes (1 - 3), während j der Zählindex der Kohlenstoffatome innerhalb eines Ringes (1 - 6) mit j = 1 für das

an Phosphor gebundene Kohlenstoffatom ist. Der Brom - Substituent befindet sich an C_{14}. Diese Bezeichnungsweise gilt gleichermaßen für die Darstellung der Molekülstruktur in den im folgenden zu besprechenden Abbildungen.

Tabelle I: Vergleich der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren.

h 0 0	F_o	F_c	h 0 2	F_o	F_c	h 0 4	F_o	F_c
2	69.0	- 65.6	$\bar{4}$	125.2	127.0	2	17.4	- 23.8
4	233.2	-229.5	6	55.9	- 52.3	$\bar{2}$	89.3	85.1
6	29.1	27.6	$\bar{6}$	13.7	18.5	4	40.3	- 44.2
8	17.9	- 9.5	8	20.8	- 25.0	$\bar{4}$	26.6	- 25.2
10	38.8	41.1	$\bar{8}$	22.2	14.8	6	50.3	56.5
12	29.3	- 22.5	10	16.8	20.2	$\bar{6}$	46.5	- 39.1
h 0 1			$\bar{10}$	17.0	- 26.0	8	60.2	67.9
0	31.6	- 32.2	$\bar{12}$	22.0	21.2	$\bar{8}$	18.1	- 22.0
2	162.4	155.9	$\bar{14}$	14.1	- 6.4	10	66.0	- 65.6
$\bar{2}$	69.6	- 70.2	$\bar{18}$	11.4	7.5	$\bar{10}$	24.1	- 22.1
4	63.5	- 60.3	h 0 3			$\bar{12}$	36.8	31.0
$\bar{4}$	76.8	77.2	0	60.4	- 61.9	14	17.9	16.7
6	138.1	-131.0	2	88.5	- 89.7	$\bar{16}$	15.0	- 14.7
$\bar{6}$	79.1	78.8	$\bar{2}$	22.8	- 19.8	h 0 5		
8	14.8	- 14.0	4	40.1	47.9	0	71.6	73.8
$\bar{8}$	64.8	71.9	$\bar{4}$	49.8	56.5	2	20.8	17.3
10	46.1	44.6	6	102.6	106.8	$\bar{2}$	22.0	29.6
$\bar{10}$	54.2	55.5	$\bar{6}$	41.5	- 41.6	$\bar{4}$	57.3	- 66.5
12	29.5	24.1	8	49.2	- 49.2	6	54.8	- 56.2
$\bar{12}$	37.0	- 33.9	$\bar{8}$	50.9	- 54.5	$\bar{6}$	11.6	9.9
14	23.9	- 23.5	$\bar{10}$	18.7	22.2	8	23.3	23.8
$\bar{14}$	21.6	16.1	12	14.7	15.7	10	20.2	22.8
$\bar{18}$	11.2	9.7	$\bar{12}$	16.6	- 7.0	$\bar{10}$	14.3	15.1
h 0 2			$\bar{14}$	31.0	30.0	12	23.7	- 19.1
0	291.0	-295.2	$\bar{16}$	12.0	6.7	$\bar{12}$	12.2	10.2
2	28.7	31.9	$\bar{18}$	25.8	- 24.0	$\bar{14}$	32.8	- 30.1
$\bar{2}$	19.9	- 12.5	h 0 4			$\bar{16}$	9.1	- 4.2
4	90.6	95.4	0	2.9	4.3			

Tabelle I (Fortsetzung):

h 0 6	F_o	F_c
0	16.8	14.1
2	14.8	19.2
$\bar{2}$	44.4	- 49.5
$\bar{4}$	33.8	24.5
6	9.8	- 17.0
8	30.3	- 28.7
10	29.1	24.1
$\bar{10}$	31.4	27.3
$\bar{12}$	35.7	- 36.3

h 0 7		
0	19.9	- 23.2
$\bar{4}$	19.1	- 13.5
$\bar{8}$	36.1	30.7
$\bar{10}$	22.4	- 27.2

h 0 9		
0	2.1	1.3
4	14.7	- 13.3
$\bar{4}$	16.6	18.2
6	16.0	11.6

h 0 10		
0	3.1	- 1.0
$\bar{2}$	15.2	14.2

h 0 11		
0	8.3	6.2

h 1 0		
2	21.8	30.0
3	13.5	- 7.1
4	123.8	123.7
5	15.2	- 17.7
6	95.7	- 95.6
7	10.4	- 14.1
8	12.6	- 21.2
9	35.7	34.5
10	49.0	44.9
13	15.9	- 15.4

h 1 1		
0	15.9	- 19.2
1	18.5	20.9
2	17.6	18.4
$\bar{2}$	120.5	-128.6
3	11.1	9.7
$\bar{3}$	54.7	- 59.7
4	72.8	73.5
$\bar{4}$	123.8	119.7
5	48.6	54.9
$\bar{5}$	9.8	8.4
6	53.4	55.9
$\bar{6}$	84.8	84.4
7	49.9	- 48.0
$\bar{7}$	32.3	29.4
8	69.1	- 70.5
$\bar{8}$	58.0	- 57.0
9	29.0	- 21.6
$\bar{9}$	11.8	16.3
10	18.5	- 20.2
$\bar{10}$	38.4	- 33.2
11	28.8	19.3
$\bar{11}$	16.8	- 14.4
12	15.7	18.7
$\bar{12}$	18.3	- 16.5
$\bar{14}$	39.7	34.1
$\bar{15}$	14.4	16.4

h 1 2		
0	125.3	-124.3
1	19.8	21.6

h 1 2	F_o	F_c
$\bar{1}$	40.3	- 45.4
2	68.4	- 70.7
$\bar{2}$	111.8	115.6
3	42.0	- 36.4
$\bar{3}$	43.8	47.7
4	25.7	23.7
$\bar{4}$	138.6	145.3
5	9.1	- 9.6
$\bar{5}$	7.4	3.5
6	44.7	49.7
$\bar{6}$	59.7	- 61.4
7	34.0	30.2
8	9.2	11.6
$\bar{8}$	35.1	- 35.8
9	27.2	- 22.5
$\bar{9}$	7.6	3.7
10	52.7	- 47.8
$\bar{11}$	38.6	- 36.0
$\bar{12}$	39.9	30.9
$\bar{13}$	15.3	17.9
14	14.4	15.6
$\bar{14}$	11.5	14.3
$\bar{15}$	11.8	11.2
$\bar{16}$	20.5	- 19.8

h 1 3		
1	21.1	17.2
$\bar{1}$	90.6	- 86.6
2	67.5	- 71.5
$\bar{2}$	69.7	73.4
3	47.3	52.4
$\bar{3}$	14.8	- 6.8
4	18.7	- 23.3
$\bar{4}$	11.1	- 9.4

Tabelle I (Fortsetzung):

h 1 3	F_o	F_c
5	39.7	- 32.6
$\bar{5}$	30.7	28.4
$\bar{6}$	43.1	- 47.7
7	13.5	11.4
$\bar{7}$	25.5	17.5
8	42.5	42.4
$\bar{8}$	24.6	- 16.3
$\bar{9}$	35.3	- 29.0
$\bar{10}$	55.3	53.0
$\bar{11}$	11.3	12.9
12	46.0	- 41.3
$\bar{12}$	30.3	23.1
$\bar{14}$	37.9	- 36.2
$\bar{15}$	26.2	- 24.6
$\bar{16}$	5.9	6.8
$\bar{17}$	5.9	9.8

h 1 4	F_o	F_c
0	100.7	98.8
1	46.6	- 38.9
$\bar{1}$	37.3	35.5
2	41.0	35.5
$\bar{2}$	66.9	- 67.8
$\bar{3}$	17.2	14.8
4	67.6	- 72.6
$\bar{4}$	68.9	- 70.1
5	24.8	20.3
$\bar{5}$	16.8	- 14.9
6	27.9	22.6
$\bar{6}$	29.0	- 20.5
$\bar{7}$	33.3	- 29.4
$\bar{8}$	45.6	49.0
$\bar{10}$	20.9	21.9
$\bar{11}$	31.2	29.5

h 1 4	F_o	F_c
$\bar{12}$	25.3	- 25.4
$\bar{13}$	9.8	- 15.7
14	15.7	- 15.1

h 1 5	F_o	F_c
$\bar{1}$	44.0	42.6
2	50.1	51.0
3	16.1	- 10.4
4	14.0	11.4
$\bar{4}$	52.9	- 57.4
5	11.6	- 12.0
$\bar{5}$	52.1	- 50.3
6	44.4	- 43.7
$\bar{6}$	27.9	30.1
$\bar{7}$	13.1	6.3
$\bar{8}$	41.4	38.4
$\bar{9}$	33.3	25.2
$\bar{10}$	41.6	- 34.8
$\bar{11}$	24.6	- 16.0
$\bar{12}$	14.4	- 13.7

h 1 6	F_o	F_c
0	22.4	- 27.8
$\bar{1}$	12.6	12.0
$\bar{2}$	17.0	- 18.4
$\bar{3}$	17.2	- 22.3
4	39.4	39.4
$\bar{4}$	14.0	18.0
6	19.2	- 14.5
$\bar{6}$	59.1	52.0
$\bar{7}$	19.6	22.5
$\bar{8}$	26.8	- 25.2
$\bar{9}$	18.7	- 11.5
$\bar{10}$	19.6	- 18.6

h 1 7	F_o	F_c
0	11.5	- 18.8
1	16.4	12.2
$\bar{1}$	13.7	- 13.9
3	12.2	- 7.4
$\bar{4}$	43.1	42.3
$\bar{5}$	35.5	35.3
$\bar{6}$	30.1	- 29.5
$\bar{7}$	29.6	- 23.9
$\bar{14}$	14.0	17.4

h 1 8	F_o	F_c
$\bar{1}$	16.6	- 13.4
$\bar{2}$	20.3	21.4
$\bar{3}$	11.6	11.8

h 1 9	F_o	F_c
0	13.3	14.6

h 2 0	F_o	F_c
0	95.7	-100.0
2	28.0	19.9
3	100.6	100.8
4	35.2	35.1
5	38.3	- 32.5
6	16.4	15.9
7	13.7	12.0
9	17.9	- 14.9
10	54.2	- 47.8
11	8.7	12.9
12	19.7	20.2
14	18.6	22.6

h 2 1	F_o	F_c
0	1.8	- 3.0
$\bar{1}$	40.1	46.2
2	58.5	- 60.4

Tabelle I (Fortsetzung):

h 2 1	F_o	F_c
$\bar{2}$	28.9	- 24.5
3	82.9	87.9
$\bar{3}$	26.9	- 23.1
4	14.6	- 12.6
$\bar{4}$	105.1	103.5
5	41.7	39.8
$\bar{5}$	47.3	43.3
6	55.1	61.8
$\bar{6}$	9.2	6.9
7	60.3	- 64.0
$\bar{7}$	5.8	- 4.1
8	15.9	15.5
$\bar{8}$	101.8	- 98.6
$\bar{9}$	49.8	- 48.6
10	13.0	- 15.7
$\bar{10}$	5.8	9.6
$\bar{11}$	6.3	7.0
12	34.1	- 33.8
$\bar{12}$	40.1	39.2
13	10.5	16.6
14	11.9	14.3
15	7.6	- 11.4
16	10.5	17.4

h 2 2	F_o	F_c
0	52.7	54.6
1	73.5	- 77.2
$\bar{1}$	71.5	68.9
2	40.3	- 50.0
$\bar{2}$	70.6	79.8
3	41.2	- 48.8
$\bar{3}$	80.5	80.8
4	64.8	- 68.0
$\bar{4}$	28.0	25.8
5	66.3	68.3
$\bar{5}$	33.8	35.2
6	28.9	20.6
$\bar{6}$	105.6	-107.5
7	22.6	- 17.9
$\bar{7}$	46.4	- 37.5
8	21.1	23.4
9	20.6	- 16.4
$\bar{9}$	12.3	4.5
10	13.7	14.3
$\bar{10}$	73.1	74.3
$\bar{11}$	8.1	11.4
$\bar{12}$	21.3	- 15.8
$\bar{13}$	13.2	- 12.9
14	19.5	- 19.9
$\bar{14}$	22.2	- 21.3
$\bar{15}$	11.2	11.9
16	9.9	10.0

h 2 3	F_o	F_c
0	13.2	17.4
1	43.7	34.7
$\bar{1}$	12.3	20.5
2	49.1	52.9
$\bar{2}$	18.8	21.7
3	91.9	- 90.4
$\bar{3}$	46.4	42.4
4	33.6	- 30.9
$\bar{4}$	90.1	- 95.1
5	46.6	- 39.3
$\bar{5}$	63.4	- 70.9
6	53.1	- 46.3
$\bar{6}$	20.4	- 19.0
7	54.2	48.4
$\bar{7}$	13.2	9.7
8	23.1	20.9
$\bar{8}$	102.4	102.4
9	17.3	- 14.4
$\bar{9}$	54.2	48.1
10	7.4	8.3
$\bar{11}$	29.8	- 27.8
12	11.0	15.9
$\bar{12}$	37.4	- 30.2
$\bar{13}$	44.2	36.7
$\bar{14}$	14.8	- 18.5
16	9.6	- 14.2
$\bar{17}$	15.2	- 17.5
$\bar{18}$	10.3	11.2
$\bar{19}$	9.2	13.9

h 2 4	F_o	F_c
0	26.7	17.8
1	14.6	- 5.5
$\bar{1}$	9.0	- 5.9
2	33.0	28.7
$\bar{2}$	85.2	- 92.2
3	5.8	4.3
$\bar{3}$	25.8	- 19.7
4	31.2	21.9
$\bar{4}$	44.2	- 42.4
5	44.4	- 36.0
$\bar{5}$	7.6	- 9.3
$\bar{6}$	85.4	87.6
$\bar{7}$	7.4	1.5
8	14.6	- 17.8
$\bar{8}$	18.8	28.1
9	44.2	38.7
$\bar{9}$	27.3	- 22.8
$\bar{10}$	50.9	- 42.9
$\bar{11}$	38.8	33.3
$\bar{14}$	21.3	21.6

Tabelle I (Fortsetzung):

h 2 4	F_o	F_c
$\bar{1}5$	14.8 -	13.9
$\bar{1}7$	11.4	14.2
$\bar{1}8$	10.5 -	7.1

h 2 5		
0	25.8 -	28.9
1	24.4	19.4
$\bar{1}$	28.0 -	22.4
2	31.2	27.1
$\bar{2}$	23.1 -	25.2
3	23.8	16.4
$\bar{3}$	38.8 -	32.5
4	20.8	20.2
$\bar{4}$	32.7	34.3
5	7.6	7.7
$\bar{5}$	12.6	14.6
$\bar{6}$	9.2	17.7
$\bar{7}$	10.5 -	13.6
$\bar{8}$	33.8 -	36.3
$\bar{1}0$	23.5 -	24.2
$\bar{1}2$	15.5	24.1
$\bar{1}3$	34.3 -	29.9
$\bar{1}4$	11.9	17.9

h 2 6		
0	46.6 -	43.1
2	33.0 -	27.2
$\bar{2}$	69.2	62.8
3	28.9	29.6
$\bar{3}$	27.3	25.6
4	28.0	24.8
$\bar{4}$	34.1	32.9
$\bar{5}$	22.6 -	19.5
$\bar{6}$	35.2 -	34.2
$\bar{7}$	19.3	14.8

h 2 6	F_o	F_c
$\bar{8}$	28.9 -	27.9
9	12.1 -	16.2
$\bar{9}$	8.3	6.2
$\bar{1}1$	42.1 -	35.6
$\bar{1}2$	11.6	16.5
$\bar{1}3$	12.6	10.9
$\bar{1}4$	10.5 -	11.6

h 2 7		
0	24.6	23.1
1	15.9 -	13.4
$\bar{1}$	23.1	20.1
2	39.4 -	30.6
$\bar{2}$	11.9	17.1
3	11.2 -	12.9
$\bar{3}$	10.1 -	8.7
4	10.8 -	16.1
5	10.1	10.5
$\bar{5}$	35.0	27.8
6	11.2	13.1
$\bar{6}$	9.6 -	19.4
$\bar{7}$	8.5	11.0
$\bar{9}$	23.1 -	27.0
$\bar{1}0$	33.4	28.8
$\bar{1}1$	9.2	6.1

h 2 8		
0	20.6	24.3
1	10.3	7.3
$\bar{1}$	18.6 -	11.5
2	6.7	9.8
$\bar{2}$	21.5 -	19.9
4	10.5 -	19.1
$\bar{4}$	23.1 -	23.4
$\bar{5}$	18.8	16.5

h 2 8	F_o	F_c
$\bar{6}$	9.0	11.9
$\bar{7}$	7.6 -	13.4
$\bar{8}$	19.7	17.3

h 2 9		
0	2.5 -	5.0
$\bar{1}$	3.4 -	6.3
$\bar{3}$	18.6	12.2
$\bar{5}$	18.8 -	19.6

h 2 11		
0	2.7 -	3.8

h 3 0		
2	139.6 -	143.1
3	35.0 -	28.4
4	42.0 -	47.2
5	48.3	55.2
6	70.5	69.5
7	40.5 -	35.8
8	24.5	21.8
9	35.8 -	35.0
10	35.8 -	26.9
11	22.0	20.0
12	3.0	2.2
14	6.2	4.0
15	15.3	15.8
17	6.0 -	7.2

h 3 1		
0	107.6	105.3
1	82.3 -	87.0
$\bar{1}$	41.8	34.2
2	38.5 -	39.6
$\bar{2}$	37.0 -	29.4
3	46.8 -	53.0

Tabelle I (Fortsetzung):

h 3 1	F_o	F_c
$\bar{3}$	104.3	112.9
4	55.5	- 63.3
$\bar{4}$	75.0	- 79.4
5	37.0	36.5
$\bar{5}$	43.8	- 53.1
6	11.3	9.6
$\bar{6}$	19.0	18.3
7	46.3	51.9
$\bar{7}$	41.8	- 41.7
8	58.8	53.5
$\bar{8}$	29.8	28.8
9	38.3	- 30.2
$\bar{9}$	2.2	4.2
10	8.8	10.6
$\bar{10}$	27.8	29.9
11	20.0	14.0
$\bar{11}$	33.3	- 24.8
12	31.5	- 21.5
$\bar{12}$	3.0	- 6.4
$\bar{13}$	22.5	23.6
$\bar{14}$	9.8	- 14.9
15	6.2	- 9.1
$\bar{16}$	3.2	- 3.7
17	14.3	20.4
$\bar{17}$	8.5	- 14.6

h 3 2	F_o	F_c
0	69.3	67.9
1	12.0	- 11.3
$\bar{1}$	100.3	102.1
2	68.8	72.8
$\bar{2}$	69.8	- 72.2
3	51.8	- 54.2
$\bar{3}$	3.5	3.0

h 3 2	F_o	F_c
4	19.3	- 12.4
$\bar{4}$	68.0	- 67.0
5	24.5	- 21.9
$\bar{5}$	15.3	- 14.7
6	41.5	- 43.6
$\bar{6}$	31.0	27.1
7	41.8	38.5
$\bar{7}$	28.8	- 18.8
$\bar{8}$	24.8	24.2
9	48.8	44.9
$\bar{9}$	25.5	- 19.3
10	28.8	24.3
$\bar{10}$	5.0	- 8.2
11	32.5	- 29.3
$\bar{11}$	42.0	35.6
$\bar{13}$	6.0	- 7.0
$\bar{15}$	26.3	- 18.3
$\bar{19}$	2.8	- 1.7

h 3 3	F_o	F_c
0	55.5	- 52.2
1	65.5	68.8
$\bar{1}$	10.3	- 8.7
2	38.0	44.8
$\bar{2}$	34.8	- 33.8
$\bar{3}$	28.8	- 22.0
4	36.5	40.8
$\bar{4}$	59.3	50.4
5	29.8	- 28.5
$\bar{5}$	6.0	6.8
6	19.0	- 17.6
$\bar{6}$	15.0	12.1
7	19.5	- 14.8
$\bar{7}$	23.5	- 22.3

h 3 3	F_o	F_c
8	41.3	- 38.1
$\bar{8}$	13.3	11.2
9	25.0	21.3
$\bar{9}$	68.8	62.7
10	8.8	12.8
$\bar{10}$	33.8	- 30.4
11	7.8	7.8
$\bar{11}$	5.5	1.4
12	4.5	9.5
$\bar{12}$	29.5	- 26.8
13	11.8	- 16.9
$\bar{13}$	38.8	- 31.5
14	4.2	- 9.5
$\bar{14}$	18.3	16.8
$\bar{15}$	9.0	9.4
$\bar{16}$	18.8	16.6
$\bar{17}$	3.2	- 5.2
$\bar{19}$	6.2	5.4

h 3 4	F_o	F_c
0	67.3	- 67.7
1	4.5	10.8
$\bar{1}$	72.8	- 74.8
2	26.8	- 21.1
$\bar{2}$	19.8	16.9
3	52.3	53.7
$\bar{3}$	16.5	14.0
4	43.5	41.8
$\bar{4}$	51.5	50.9
5	32.5	- 27.1
$\bar{5}$	15.3	- 11.6
6	15.8	16.7
$\bar{6}$	3.5	6.8
$\bar{7}$	47.8	50.2

Tabelle I (Fortsetzung):

h 3 4	F_o	F_c
8	25.0	26.4
$\bar{8}$	27.8	19.1
9	10.0	13.5
$\bar{9}$	16.0	14.5
10	8.0	14.7
$\bar{10}$	3.8	10.9
$\bar{11}$	37.3	39.6
12	7.5	9.7
$\bar{12}$	4.2	2.9
13	5.2	9.0
$\bar{13}$	27.8	18.5
14	3.0	5.1
15	4.0	8.0
$\bar{15}$	6.5	6.5
$\bar{17}$	9.5	13.3

h 3 5	F_o	F_c
0	19.8	11.8
1	35.5	30.8
$\bar{1}$	18.5	10.3
2	32.3	29.2
$\bar{2}$	26.5	28.0
$\bar{3}$	41.5	33.3
4	29.8	27.8
$\bar{4}$	12.8	8.9
5	42.8	38.0
$\bar{5}$	12.3	18.1
6	25.5	21.3
$\bar{6}$	4.8	11.9
7	23.0	21.6
$\bar{7}$	34.0	27.6
8	25.5	21.1
$\bar{8}$	4.2	13.7
9	7.0	11.2

h 3 5	F_o	F_c
$\bar{9}$	40.0	41.0
10	9.0	13.7
$\bar{10}$	3.2	6.4
$\bar{11}$	5.5	3.2
$\bar{12}$	31.3	26.5
$\bar{15}$	6.0	9.3
$\bar{16}$	10.8	17.2
$\bar{17}$	6.8	4.7
$\bar{19}$	8.0	12.6

h 3 6	F_o	F_c
0	27.3	23.9
$\bar{1}$	17.3	14.0
2	4.5	5.6
3	4.8	8.6
$\bar{3}$	14.0	10.9
4	22.8	18.6
$\bar{4}$	14.0	18.8
5	6.2	8.4
$\bar{5}$	26.0	25.0
$\bar{6}$	11.5	13.6
$\bar{7}$	26.8	28.8
8	9.0	13.7
$\bar{9}$	15.5	13.7
$\bar{10}$	16.0	19.7
$\bar{11}$	5.0	4.3
$\bar{12}$	5.0	3.2
$\bar{15}$	9.0	7.8
$\bar{16}$	6.0	3.7
$\bar{17}$	8.2	10.7

h 3 7	F_o	F_c
0	5.5	9.3
1	19.3	16.5
$\bar{1}$	17.0	14.8

h 3 7	F_o	F_c
$\bar{2}$	5.2	1.8
3	6.5	4.8
$\bar{3}$	32.3	25.9
4	5.8	7.0
$\bar{4}$	6.0	14.0
5	7.2	10.7
$\bar{5}$	27.5	25.4
6	8.0	14.8
$\bar{6}$	6.0	9.3
7	6.2	11.3
$\bar{7}$	4.2	4.5
$\bar{8}$	4.2	9.8
$\bar{9}$	4.5	6.4
$\bar{10}$	18.5	12.7
$\bar{11}$	4.5	4.4
$\bar{12}$	17.8	14.4
$\bar{13}$	6.5	10.6
$\bar{14}$	4.5	5.0
$\bar{15}$	27.3	20.3
$\bar{16}$	4.2	12.0

h 3 8	F_o	F_c
1	4.5	6.9
$\bar{1}$	18.5	18.0
$\bar{2}$	4.5	5.4
3	5.2	8.0
$\bar{3}$	27.8	18.6
5	4.0	5.4
$\bar{5}$	3.2	0.6
$\bar{6}$	17.0	12.6
7	5.8	11.0
$\bar{7}$	4.5	6.4
$\bar{8}$	3.2	4.8
$\bar{9}$	19.3	17.2

Tabelle I (Fortsetzung):

h 3 8	F_o	F_c
$\bar{10}$	13.3 -	16.4
$\bar{11}$	16.8	14.3
$\bar{12}$	3.2 -	6.5
$\bar{13}$	28.3 -	23.8
$\bar{14}$	4.2	9.5
$\bar{15}$	4.0	5.4

h 3 9		
0	3.0 -	4.9
1	17.5	15.7
$\bar{1}$	5.2 -	11.2
$\bar{2}$	3.0 -	4.2
3	2.8 -	4.3
$\bar{4}$	3.0	7.0
$\bar{5}$	3.0	4.4
$\bar{7}$	3.0 -	1.6
$\bar{9}$	8.5	14.7
$\bar{10}$	4.2 -	10.9
$\bar{11}$	8.2 -	11.2
$\bar{14}$	2.8	5.2
$\bar{15}$	3.5	8.9

h 3 10		
$\bar{3}$	2.8	4.9
$\bar{5}$	7.8 -	7.5
$\bar{7}$	3.8	9.0
$\bar{9}$	2.8 -	8.1
$\bar{13}$	14.8	10.8

h 4 0		
0	30.8	35.2
1	41.6 -	48.9
3	16.4	7.9
4	59.7 -	68.9
6	16.7 -	10.5
7	27.8	26.1

h 4 0	F_o	F_c
8	38.3	35.2
9	53.9	51.4
11	66.4 -	67.4
13	10.6 -	10.8
15	28.3	22.6

h 4 1		
0	26.4	30.4
1	42.8	45.3
$\bar{1}$	26.9	30.5
2	28.9	37.6
$\bar{2}$	65.2 -	68.8
3	25.3 -	21.4
$\bar{3}$	67.5	60.2
4	21.4	16.0
$\bar{4}$	54.7 -	62.1
5	42.8 -	46.0
$\bar{5}$	59.1 -	56.4
6	37.5 -	34.3
$\bar{6}$	65.0	59.1
7	16.1 -	11.8
$\bar{7}$	76.1 -	82.5
8	16.9 -	11.6
$\bar{8}$	3.6	8.7
9	33.6	26.1
$\bar{9}$	51.6	50.0
10	27.2	26.1
$\bar{10}$	18.9 -	12.9
11	25.0	22.2
$\bar{11}$	25.3	23.1
12	12.8	11.2
$\bar{12}$	21.9 -	19.6
13	39.4 -	33.8
$\bar{13}$	21.1 -	16.5
$\bar{14}$	4.2 -	5.1

h 4 1	F_o	F_c
$\bar{16}$	20.6	14.5
17	12.8	11.8
$\bar{19}$	2.8	8.2

h 4 2		
0	56.4 -	62.9
1	17.5	14.5
$\bar{1}$	47.2	48.8
2	31.9	36.2
$\bar{2}$	48.9 -	47.8
3	13.6 -	12.3
$\bar{3}$	5.3 -	8.6
4	55.5	53.5
$\bar{4}$	85.8	81.9
5	3.0 -	8.4
$\bar{5}$	82.5 -	81.7
$\bar{6}$	20.6	15.5
7	16.7 -	16.6
$\bar{7}$	56.9	51.5
8	29.2 -	24.8
$\bar{8}$	27.8 -	26.5
9	28.6 -	20.6
$\bar{9}$	60.2	55.6
10	13.0	12.4
$\bar{10}$	2.8 -	9.2
11	38.6	33.2
$\bar{11}$	52.2 -	52.8
12	15.8	14.0
$\bar{12}$	15.3 -	19.0
13	5.8	12.6
$\bar{13}$	17.5 -	15.7
14	5.8 -	11.9
$\bar{14}$	16.1	20.0
15	19.2 -	21.6
$\bar{16}$	3.0	0.1

Tabelle I (Fortsetzung):

h 4 2	F_o	F_c
$\bar{17}$	3.9	8.4
$\bar{18}$	4.2	- 8.8
h 4 3		
0	25.6	- 25.2
1	24.4	17.4
$\bar{1}$	19.2	- 18.3
$\bar{2}$	25.6	24.8
3	26.7	27.0
$\bar{3}$	102.7	- 98.7
4	28.0	28.1
$\bar{4}$	24.4	24.0
$\bar{5}$	67.8	68.9
6	16.7	16.9
$\bar{6}$	12.2	- 11.6
7	31.1	- 25.8
$\bar{7}$	70.2	67.8
$\bar{8}$	2.8	- 4.6
9	10.0	11.6
$\bar{9}$	36.9	- 38.2
10	39.2	- 35.6
$\bar{11}$	8.3	- 9.8
$\bar{12}$	9.7	18.2
13	7.5	12.5
$\bar{13}$	26.9	- 19.7
14	18.9	18.5
15	3.6	10.2
$\bar{15}$	25.0	19.5
$\bar{16}$	17.5	- 16.0
17	17.8	- 14.8
$\bar{19}$	20.0	- 17.2
h 4 4		
0	33.6	35.8
1	16.4	10.6

h 4 4	F_o	F_c
$\bar{1}$	91.9	-100.3
2	35.5	- 31.0
$\bar{2}$	36.6	38.2
3	13.9	14.5
$\bar{3}$	27.5	22.6
4	30.3	- 24.1
$\bar{4}$	8.3	- 12.8
$\bar{5}$	84.1	86.6
6	7.5	9.6
$\bar{6}$	33.9	- 31.4
7	24.7	21.2
$\bar{7}$	30.5	- 22.9
8	3.0	- 4.9
9	7.2	- 14.3
$\bar{9}$	35.8	- 33.8
$\bar{10}$	10.0	17.8
$\bar{11}$	3.6	- 6.3
$\bar{12}$	14.4	11.2
$\bar{13}$	37.4	32.0
$\bar{17}$	23.6	- 16.7
$\bar{19}$	11.7	10.0
h 4 5		
0	7.5	11.5
1	51.9	- 50.4
2	7.2	8.5
3	21.4	14.2
$\bar{3}$	48.6	54.7
4	40.5	- 39.4
5	14.4	19.2
$\bar{5}$	31.6	- 28.1
6	4.4	- 9.4
$\bar{6}$	34.2	- 27.8
7	3.3	3.5

h 4 5	F_o	F_c
$\bar{7}$	31.9	- 24.6
8	8.9	13.4
$\bar{8}$	7.2	15.6
$\bar{10}$	20.3	15.1
$\bar{11}$	25.6	18.8
$\bar{13}$	10.8	15.8
$\bar{14}$	15.3	- 8.9
$\bar{15}$	20.8	- 20.9
$\bar{17}$	4.4	4.2
$\bar{18}$	13.6	8.3
h 4 6		
0	3.0	- 2.6
1	4.4	- 4.7
$\bar{1}$	62.2	65.4
2	5.8	10.5
$\bar{2}$	2.2	- 11.1
3	30.3	- 32.2
$\bar{3}$	18.9	- 12.6
4	15.6	13.8
$\bar{4}$	40.5	- 38.8
5	15.0	12.8
$\bar{5}$	33.9	- 34.5
6	13.6	- 15.4
$\bar{6}$	31.9	26.9
7	5.6	- 6.1
$\bar{7}$	15.6	- 14.5
8	4.7	5.0
$\bar{8}$	10.0	13.0
$\bar{9}$	13.9	15.4
$\bar{10}$	26.9	- 17.1
$\bar{11}$	19.7	21.0
$\bar{13}$	27.2	- 20.8
$\bar{15}$	5.0	5.7

Tabelle I (Fortsetzung):

h 4 6	F_o	F_c
$\bar{16}$	7.2	10.4
$\bar{19}$	3.0	- 6.6
h 4 7		
1	31.4	29.1
2	3.3	- 3.1
3	5.0	- 7.5
4	8.9	13.7
$\bar{4}$	5.3	10.3
5	23.0	- 23.5
$\bar{5}$	31.4	- 21.8
6	1.9	5.2
$\bar{6}$	3.9	12.6
7	6.4	8.5
$\bar{7}$	14.4	10.2
$\bar{8}$	19.7	- 19.3
$\bar{9}$	28.6	26.6
$\bar{11}$	32.8	- 26.6
$\bar{14}$	3.9	9.9
$\bar{17}$	3.3	- 5.5
$\bar{18}$	2.8	- 9.4
$\bar{19}$	2.5	5.2
h 4 8		
$\bar{1}$	13.0	- 16.6
$\bar{2}$	3.3	1.5
3	18.3	19.8
$\bar{3}$	5.0	- 10.9
$\bar{4}$	16.4	19.8
5	13.3	- 13.5
$\bar{5}$	16.4	13.2
6	3.3	7.3
$\bar{7}$	17.5	19.1
$\bar{9}$	15.3	- 17.6
$\bar{15}$	4.2	- 9.2

h 4 8	F_o	F_c
$\bar{17}$	7.5	7.7
h 4 9		
0	2.8	- 2.0
2	1.7	- 5.6
3	1.7	- 3.3
$\bar{3}$	3.6	- 3.5
5	17.2	14.0
$\bar{5}$	17.2	19.7
$\bar{7}$	16.9	- 10.6
$\bar{10}$	1.7	8.7
$\bar{11}$	8.6	10.9
$\bar{13}$	3.0	- 6.8
h 4 10		
$\bar{3}$	3.9	9.9
$\bar{5}$	4.2	- 7.0
$\bar{6}$	3.9	- 6.8
$\bar{8}$	3.0	7.5
$\bar{9}$	3.0	6.3
$\bar{11}$	3.9	- 6.6
$\bar{13}$	2.2	5.2
h 4 11		
$\bar{7}$	2.5	5.3
$\bar{8}$	2.2	5.9
$\bar{9}$	2.8	- 4.4
$\bar{10}$	2.2	- 5.1
h 5 0		
1	67.6	70.4
2	78.0	82.4
3	7.0	- 6.6
4	9.1	- 6.3
5	88.5	- 92.6
6	14.8	- 14.0

h 5 0	F_o	F_c
7	5.4	0.2
8	28.2	- 26.6
9	35.9	27.9
11	20.1	12.0
12	12.6	11.4
14	14.8	- 9.2
15	15.8	- 14.8
17	5.6	7.7
h 5 1		
0	29.8	- 21.8
1	69.4	71.3
$\bar{1}$	11.8	- 19.9
2	8.6	9.6
$\bar{2}$	27.4	26.2
3	15.3	18.8
$\bar{3}$	82.0	- 82.0
4	7.2	3.9
$\bar{4}$	48.0	- 46.6
5	36.2	- 44.8
$\bar{5}$	34.3	40.5
6	9.1	- 6.8
$\bar{6}$	22.3	23.3
7	40.2	- 35.0
$\bar{7}$	31.4	38.2
8	6.2	- 8.2
$\bar{8}$	17.2	11.3
9	27.4	23.6
10	39.2	- 37.0
$\bar{10}$	63.3	- 60.3
11	18.8	13.6
$\bar{11}$	20.4	- 13.8
12	21.4	22.7
$\bar{12}$	39.7	39.5

Tabelle I (Fortsetzung):

h 5 1	F_o	F_c
$\bar{1}3$	30.0	- 31.6
14	18.5	20.0
$\bar{1}4$	21.2	18.7
$\bar{1}5$	16.4	15.4
16	11.3	- 14.3
$\bar{1}6$	12.6	- 13.2
17	3.5	- 6.1
$\bar{1}7$	5.9	8.6
h 5 2		
0	20.9	18.9
$\bar{1}$	96.0	- 95.0
2	38.9	- 40.9
3	40.5	48.9
$\bar{3}$	9.9	- 11.8
$\bar{4}$	28.2	28.1
5	23.9	27.2
$\bar{5}$	75.6	74.8
6	10.7	7.9
$\bar{6}$	16.9	- 16.0
7	22.3	- 24.8
$\bar{7}$	18.8	17.1
8	19.8	- 13.3
$\bar{8}$	70.2	- 64.1
9	26.8	- 27.6
$\bar{9}$	18.0	- 12.8
10	22.5	24.3
$\bar{1}0$	40.8	33.9
11	16.9	19.6
$\bar{1}1$	37.5	- 31.5
13	5.1	9.8
$\bar{1}3$	13.4	9.0
$\bar{1}4$	22.3	- 14.6
$\bar{1}5$	16.4	17.5

h 5 2	F_o	F_c
16	13.4	11.2
$\bar{1}7$	14.2	- 11.2
h 5 3		
0	16.4	- 10.4
1	58.4	- 64.8
$\bar{1}$	20.6	- 14.9
$\bar{2}$	27.1	28.8
3	6.7	4.7
$\bar{3}$	63.6	58.8
4	19.0	- 13.1
$\bar{4}$	18.8	19.7
5	28.4	34.4
$\bar{5}$	12.6	9.0
6	14.8	10.8
$\bar{6}$	41.6	- 47.5
7	21.2	22.1
$\bar{7}$	16.6	- 13.1
8	19.0	19.6
$\bar{8}$	9.9	5.2
9	18.2	- 19.6
$\bar{9}$	33.0	- 32.1
$\bar{1}0$	34.0	32.0
11	13.4	- 12.4
$\bar{1}1$	3.8	4.7
$\bar{1}2$	19.8	- 21.2
13	12.6	15.0
$\bar{1}3$	26.0	30.4
14	9.1	- 10.9
$\bar{1}4$	7.5	- 11.8
$\bar{1}5$	12.1	- 9.6
h 5 4		
0	16.1	15.6
1	29.8	- 25.3

h 5 4	F_o	F_c
$\bar{1}$	33.0	29.9
2	4.6	- 0.1
$\bar{2}$	29.0	28.5
3	37.8	- 37.3
$\bar{3}$	23.3	22.6
4	7.2	7.5
$\bar{4}$	47.2	- 47.2
5	30.3	27.7
6	22.5	- 20.5
$\bar{6}$	4.8	5.6
7	13.4	18.4
$\bar{7}$	37.5	- 36.4
8	17.7	19.5
$\bar{8}$	37.8	38.4
$\bar{1}0$	11.3	- 6.9
11	13.1	- 14.1
$\bar{1}1$	20.6	20.4
12	13.1	- 11.0
$\bar{1}2$	4.8	- 9.9
13	11.8	- 10.6
15	4.3	5.9
$\bar{1}5$	5.1	- 0.4
$\bar{1}7$	4.8	- 3.7
h 5 5		
0	38.1	34.6
1	29.5	27.4
$\bar{1}$	36.2	31.5
$\bar{2}$	50.4	- 55.8
3	14.2	- 10.2
$\bar{3}$	9.9	4.1
4	21.2	- 15.2
$\bar{4}$	10.2	8.8
5	29.8	- 30.0

Tabelle I (Fortsetzung):

h 5 5	F_o	F_c
$\bar{5}$	51.8	- 56.1
6	19.8	15.6
$\bar{6}$	39.7	41.5
8	18.5	- 18.8
$\bar{8}$	7.8	- 5.3
$\bar{9}$	35.1	30.2
$\bar{10}$	14.2	- 15.2
$\bar{14}$	22.5	22.2
$\bar{15}$	17.4	- 13.6
$\bar{16}$	4.6	- 5.7
$\bar{19}$	10.2	8.2
h 5 6		
0	41.6	- 38.8
1	16.1	13.0
2	16.6	13.1
3	19.0	16.0
$\bar{3}$	27.1	- 24.9
$\bar{4}$	30.6	34.1
5	28.2	- 23.6
$\bar{5}$	12.3	- 16.1
$\bar{6}$	10.7	- 8.8
7	5.6	- 14.2
$\bar{7}$	35.9	36.6
$\bar{8}$	10.5	- 10.8
9	7.8	10.7
$\bar{9}$	4.8	- 0.4
$\bar{10}$	11.8	- 11.3
$\bar{12}$	15.6	17.1
$\bar{13}$	5.9	- 8.6
$\bar{16}$	6.2	- 8.1
$\bar{17}$	15.0	12.3
h 5 7		
0	14.8	- 14.6

h 5 7	F_o	F_c
$\bar{1}$	19.8	- 21.8
2	9.4	- 10.5
$\bar{2}$	23.3	24.8
$\bar{3}$	15.8	- 17.1
4	17.2	14.2
$\bar{4}$	11.3	- 5.9
5	20.1	13.3
$\bar{5}$	32.2	37.4
$\bar{6}$	10.7	- 11.4
$\bar{7}$	9.9	- 3.4
$\bar{8}$	4.0	- 11.0
$\bar{10}$	3.5	6.8
$\bar{12}$	5.4	9.7
$\bar{13}$	15.0	- 15.2
$\bar{14}$	13.4	- 15.5
$\bar{15}$	9.4	15.1
$\bar{16}$	4.6	9.5
h 5 8		
0	14.2	11.9
4	4.3	- 3.6
$\bar{8}$	5.1	10.0
$\bar{11}$	10.2	- 3.7
$\bar{12}$	13.1	- 16.4
$\bar{13}$	11.8	10.6
$\bar{14}$	4.3	4.6
h 5 9		
1	4.8	- 6.8
2	5.4	9.3
$\bar{6}$	11.0	10.1
$\bar{9}$	9.9	- 9.3
$\bar{10}$	3.2	- 5.5
$\bar{11}$	7.0	3.3
$\bar{12}$	3.2	2.0

h 5 9	F_o	F_c
$\bar{13}$	5.4	8.6
h 5 10		
$\bar{2}$	3.5	- 6.7
$\bar{6}$	10.2	10.6
$\bar{7}$	8.0	- 8.2
$\bar{9}$	15.8	7.3
h 6 0		
0	1.7	10.2
1	96.8	96.7
2	49.1	- 48.2
3	67.6	61.1
4	47.1	38.5
5	56.2	- 54.2
6	32.4	22.7
7	44.3	- 45.0
8	50.3	- 47.4
9	6.0	11.6
10	46.6	42.7
11	17.9	23.0
14	13.1	- 14.8
h 6 1		
0	11.1	- 17.2
1	59.6	- 66.1
$\bar{1}$	79.2	- 86.7
2	22.2	22.9
$\bar{2}$	19.3	15.9
3	52.0	59.4
$\bar{3}$	40.9	34.7
4	8.0	- 7.2
$\bar{4}$	1.4	- 1.1
5	44.3	51.6
$\bar{5}$	68.2	70.4

Tabelle I (Fortsetzung):

h 6 1	F_o	F_c
6	27.6	26.7
$\bar{6}$	74.1	66.4
7	33.2	31.1
$\bar{7}$	16.5	13.7
8	3.1	1.1
$\bar{8}$	38.0	29.6
9	33.8	35.0
$\bar{9}$	48.0	44.6
10	32.1	29.6
$\bar{10}$	23.0	22.4
$\bar{11}$	11.4	13.2
$\bar{12}$	3.4	3.9
13	5.7	10.4
$\bar{13}$	6.8	6.8
$\bar{14}$	8.0	5.3
$\bar{15}$	4.3	1.5

h 6 2	F_o	F_c
0	32.9	33.3
1	83.5	86.6
$\bar{1}$	51.1	44.6
2	15.0	15.4
$\bar{2}$	49.1	45.0
3	36.4	31.8
$\bar{3}$	55.1	55.6
4	19.6	19.4
$\bar{4}$	56.5	50.7
5	48.8	55.6
$\bar{5}$	26.4	24.5
6	6.8	7.4
$\bar{6}$	2.6	5.1
7	21.3	21.7
$\bar{7}$	19.9	25.0
8	24.7	26.2

h 6 2	F_o	F_c
$\bar{8}$	15.6	11.9
9	34.1	30.6
$\bar{9}$	21.6	16.4
10	12.8	15.4
$\bar{10}$	37.8	31.8
$\bar{11}$	3.4	6.5
12	9.7	12.4
$\bar{12}$	15.0	9.7
$\bar{13}$	7.4	8.6
$\bar{14}$	4.0	4.5

h 6 3	F_o	F_c
0	32.9	25.1
1	8.0	10.2
$\bar{1}$	55.4	57.4
$\bar{2}$	42.9	46.2
3	55.9	58.9
$\bar{3}$	21.0	16.4
4	11.1	16.2
$\bar{4}$	31.2	23.4
$\bar{5}$	27.3	28.9
6	6.0	9.7
$\bar{6}$	20.2	18.9
7	34.9	41.8
$\bar{7}$	22.2	16.4
8	17.9	22.4
$\bar{8}$	8.0	4.5
9	6.8	8.8
$\bar{9}$	8.5	9.6
10	12.2	17.2
$\bar{12}$	33.5	29.9
$\bar{13}$	3.4	3.3

h 6 4	F_o	F_c
0	62.5	59.9
1	55.1	52.2
$\bar{1}$	5.7	12.1
2	42.3	38.3
$\bar{2}$	5.1	6.0
$\bar{3}$	40.6	42.8
$\bar{4}$	40.6	40.4
5	36.6	41.8
$\bar{5}$	3.4	6.8
6	16.8	20.3
$\bar{7}$	3.4	5.3
8	15.0	18.2
$\bar{8}$	6.2	6.4
9	36.6	32.4
$\bar{9}$	26.4	24.3
$\bar{10}$	13.1	14.4
$\bar{11}$	22.7	15.6
$\bar{12}$	22.7	14.6
13	6.0	10.7
$\bar{13}$	18.5	20.9
$\bar{15}$	13.6	14.6
$\bar{16}$	6.8	7.4

h 6 5	F_o	F_c
0	9.1	11.9
1	32.4	28.5
$\bar{1}$	34.6	36.2
2	47.4	38.4
$\bar{2}$	44.0	38.8
3	42.6	38.0
$\bar{3}$	12.8	18.5
4	37.2	32.5
$\bar{4}$	23.0	21.1
5	8.0	10.5

Tabelle I (Fortsetzung):

h 6 5	F_o	F_c
$\bar{5}$	2.8	5.4
7	23.8 -	29.8
$\bar{7}$	6.8	12.9
$\bar{9}$	29.2	23.6
11	15.3	13.5
$\bar{12}$	15.9	16.6
$\bar{13}$	11.6 -	12.5

h 6 6		
0	28.1	27.6
$\bar{1}$	8.2 -	13.5
$\bar{2}$	19.9 -	15.3
4	11.1 -	11.2
5	18.2	16.8
6	14.8	17.1
$\bar{6}$	6.5 -	13.3
$\bar{7}$	8.8	12.3
$\bar{8}$	6.8	5.2
9	11.6 -	18.0
$\bar{10}$	9.1	15.4
$\bar{11}$	23.6 -	21.5
$\bar{12}$	15.9 -	12.4
$\bar{13}$	15.9	12.3
$\bar{14}$	8.2	9.5
$\bar{15}$	7.4	11.1

h 6 7		
1	8.2 -	12.4
2	7.1	8.4
$\bar{9}$	20.4 -	25.2
$\bar{10}$	9.4 -	10.0
$\bar{12}$	15.0	6.6
$\bar{13}$	11.4	14.4

h 6 8		
$\bar{4}$	2.6 -	0.8

h 6 8	F_o	F_c
$\bar{5}$	6.8	2.5
$\bar{6}$	6.2	9.9
$\bar{7}$	8.2 -	18.0
$\bar{11}$	15.0	16.6
$\bar{12}$	6.8 -	7.7

h 6 9		
0	2.3 -	3.6
$\bar{4}$	7.4	10.8

h 7 0		
1	19.8 -	25.3
2	13.8 -	16.3
3	15.7	16.3
4	52.0	57.5
5	57.7	56.9
6	15.5 -	12.2
7	11.7 -	11.6
8	28.8 -	26.8
9	29.3 -	29.0
10	3.6	4.0
13	12.4	13.4
14	11.7	9.0
17	4.3 -	8.8

h 7 1		
0	35.0	43.0
1	42.9 -	46.5
$\bar{1}$	14.8	13.9
2	13.1 -	11.3
$\bar{2}$	30.3 -	34.6
3	34.8 -	34.5
$\bar{3}$	35.3	36.7
4	22.4 -	23.9
$\bar{4}$	14.5	14.5
5	30.8	33.4

h 7 1	F_o	F_c
$\bar{5}$	32.2	33.2
6	41.5	36.9
$\bar{6}$	5.5	7.8
7	28.1	20.4
$\bar{7}$	30.5 -	21.7
8	23.8 -	18.7
$\bar{8}$	26.2 -	24.8
$\bar{9}$	29.6 -	28.0
$\bar{10}$	18.4	10.3
11	30.8 -	30.9
$\bar{11}$	31.0	29.5
$\bar{13}$	14.5	11.2
15	13.1	17.5
$\bar{15}$	12.9 -	14.9
16	6.9	7.5

h 7 2		
0	26.0 -	27.2
1	14.5	14.7
$\bar{1}$	11.0	12.2
2	38.9	37.5
3	34.1 -	40.2
$\bar{3}$	36.5	40.1
4	20.3 -	17.5
$\bar{4}$	3.1	7.9
5	26.2 -	29.8
$\bar{5}$	59.4 -	59.4
6	23.6 -	20.6
$\bar{6}$	5.2	6.1
7	26.2	26.2
$\bar{7}$	35.8 -	33.9
8	30.3	29.1
$\bar{8}$	11.9	7.0
$\bar{9}$	53.9	53.5

Tabelle I (Fortsetzung):

h 7 2	F_o	F_c
10	9.5	14.3
$\bar{10}$	35.5	28.3
$\bar{11}$	13.1	11.9
$\bar{12}$	6.9	7.0
13	13.8	15.4
$\bar{13}$	2.6	4.0
$\bar{14}$	12.2	5.5
$\bar{15}$	12.4	9.2
h 7 3		
0	24.3	20.0
1	40.5	40.4
$\bar{1}$	21.9	19.8
2	28.1	30.0
$\bar{2}$	25.5	28.1
3	2.2	6.1
$\bar{3}$	48.9	44.2
4	41.2	38.6
$\bar{4}$	15.7	12.4
5	35.3	36.8
$\bar{5}$	53.6	57.5
6	22.6	19.1
$\bar{7}$	31.0	29.8
8	12.4	11.5
$\bar{8}$	34.6	26.1
9	6.4	11.8
$\bar{9}$	35.0	32.6
10	14.1	16.3
$\bar{10}$	8.6	8.8
$\bar{11}$	14.1	13.2
$\bar{13}$	25.5	18.5
$\bar{14}$	12.9	5.2
$\bar{16}$	7.9	10.7
$\bar{17}$	8.8	9.9

h 7 3	F_o	F_c
$\bar{18}$	4.8	9.3
h 7 4		
0	32.4	26.7
1	11.0	10.6
$\bar{1}$	12.4	10.2
2	28.8	23.0
$\bar{2}$	10.5	8.2
3	34.8	32.0
$\bar{3}$	41.0	45.5
4	31.9	32.5
$\bar{4}$	23.1	19.6
$\bar{5}$	25.7	17.7
6	36.5	33.0
$\bar{6}$	26.9	20.5
7	22.6	18.1
$\bar{7}$	45.3	42.3
$\bar{8}$	2.4	0.8
$\bar{9}$	18.1	22.3
$\bar{10}$	20.0	18.0
$\bar{11}$	27.6	21.5
$\bar{12}$	15.3	12.9
$\bar{13}$	11.2	7.8
$\bar{15}$	14.3	14.2
$\bar{16}$	5.5	9.4
h 7 5		
0	11.7	9.2
$\bar{1}$	36.5	31.5
2	29.6	23.9
3	28.8	22.4
$\bar{3}$	22.9	19.9
$\bar{4}$	25.7	22.1
$\bar{5}$	35.0	37.6
$\bar{6}$	5.5	6.6

h 7 5	F_o	F_c
$\bar{7}$	11.9	12.3
8	15.5	14.9
$\bar{8}$	26.2	22.2
$\bar{9}$	19.3	22.6
10	13.8	12.1
$\bar{10}$	17.2	10.3
$\bar{12}$	15.5	12.2
$\bar{13}$	20.0	15.1
$\bar{15}$	5.2	4.9
$\bar{16}$	7.6	9.1
h 7 6		
0	13.8	12.2
1	26.5	27.8
$\bar{1}$	14.8	10.8
$\bar{2}$	3.1	3.1
3	15.5	10.6
$\bar{3}$	15.3	21.5
4	4.5	10.3
$\bar{4}$	13.6	16.6
5	11.9	15.3
$\bar{5}$	10.0	12.5
$\bar{6}$	3.3	4.7
$\bar{7}$	13.8	19.0
$\bar{9}$	14.1	11.0
$\bar{11}$	15.0	18.6
$\bar{13}$	7.6	8.8
$\bar{16}$	5.2	7.0
h 7 7		
0	10.5	8.9
1	5.2	6.5
$\bar{1}$	16.0	21.0
2	8.6	7.7
$\bar{2}$	2.6	2.0

Tabelle I (Fortsetzung):

h 7 7	F_o	F_c	h 7 8	F_o	F_c	h 7 9	F_o	F_c
3	18.1	- 22.4	0	11.4	- 9.8	0	10.5	9.6
$\bar{3}$	4.5	5.4	1	9.1	13.8	$\bar{1}$	9.8	- 10.0
$\bar{4}$	15.3	16.2	$\bar{2}$	4.8	7.2	$\bar{2}$	2.4	- 4.4
5	3.1	8.4	$\bar{3}$	2.6	- 8.0	$\bar{4}$	5.0	- 2.2
$\bar{5}$	13.6	- 18.4	$\bar{5}$	14.3	- 16.2	$\bar{5}$	3.6	9.8
$\bar{6}$	14.3	- 11.7	$\bar{6}$	6.9	12.8	$\bar{6}$	6.0	4.6
$\bar{7}$	14.8	- 13.9	$\bar{7}$	4.5	9.3	$\bar{7}$	5.7	6.9
$\bar{8}$	3.3	8.6	$\bar{8}$	3.1	- 5.9	h 7 10		
$\bar{9}$	12.4	17.1	$\bar{9}$	3.6	8.6	$\bar{4}$	1.9	3.5
$\bar{11}$	5.0	8.0	$\bar{10}$	3.3	- 8.8	$\bar{5}$	2.4	7.9
$\bar{12}$	11.7	- 16.6	$\bar{11}$	10.2	- 11.0	$\bar{6}$	4.3	- 9.2
$\bar{13}$	2.9	- 4.7	$\bar{12}$	3.6	8.7			
$\bar{14}$	5.5	11.2						

7. Beschreibung und Diskussion der Struktur.

7,1. Molekülgeometrie.

Tabelle II
Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren:

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	.6956	.1696	.6390	.0032	.0029	.0135	.0005	.0020	.0008
S	.6466	.0546	.7422	51	51	190	- 7	28	38
Br	.6114	.7138	.8052	72	88	251	20	30	- 48
C11	.6721	.3219	.6851	35	47	123	7	15	- 17
C12	.7127	.3703	.8270	36	24	176	- 7	31	- 30
C13	.6932	.4863	.8627	46	62	138	- 18	9	- 26
C14	.6361	.5544	.7562	39	21	202	8	35	- 18
C15	.5994	.5120	.6093	61	74	179	7	0	- 27
C16	.6180	.3939	.5750	62	21	203	21	- 25	- 26
C21	.6575	.1587	.4366	27	61	137	- 3	- 2	18
C22	.6986	.2083	.3443	46	67	219	5	41	10
C23	.6676	.1990	.1858	65	134	156	21	44	- 6

Tabelle II (Fortsetzung):

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C24	.5939	.1415	.1189	.0065	.0091	.0174	.0021	.0013	-.0042
C25	.5529	.0892	.2094	65	65	170	20	8	- 44
C26	.5840	.0975	.3684	46	32	224	- 4	18	- 49
C31	.8033	.1592	.7014	30	56	163	- 13	14	- 20
C32	.8509	.2610	.6926	33	105	224	- 12	1	36
C33	.9358	.2537	.7416	56	86	224	4	18	- 16
C34	.9722	.1437	.7991	51	132	220	- 17	35	- 49
C35	.9259	.0428	.8052	56	88	166	33	10	- 28
C36	.8414	.0494	.7560	59	34	179	32	32	- 2

Tabelle III

Bindungslängen, Bindungswinkel nebst Standardabweichungen (aufgerundete Werte):

C11-P-S	108,6°	(0,6°)	C25-C26-C21	119,6°	(1,9°)
C21-P-S	113,7	(0,6)	C36-C31-C32	119,4	(1,4)
C31-P-S	112,4	(0,6)	C31-C32-C33	120,8	(1,7)
C21-P-C31	109,6	(0,7)	C32-C33-C34	118,5	(2,0)
C11-P-C21	106,0	(0,7)	C33-C34-C35	121,0	(1,9)
C11-P-C31	106,1	(0,7)	C34-C35-C36	120,7	(1,8)
C16-C11-C12	119,8	(1,5)	C35-C36-C31	119,5	(1,6)
C11-C12-C13	119,4	(1,3)	C16-C11-P	120,3	(1,1)
C12-C13-C14	120,3	(1,4)	C12-C11-P	119,8	(1,0)
C13-C14-C15	121,4	(1,5)	C26-C21-P	119,0	(1,4)
C14-C15-C16	117,9	(1,4)	C22-C21-P	122,1	(1,1)
C15-C16-C11	120,8	(1,6)	C36-C31-P	120,2	(1,3)
C13-C14-Br	119,9	(1,2)	C32-C31-P	120,4	(1,2)
C15-C14-Br	118,6	(1,1)	---		
C26-C21-C22	118,9	(1,6)	C11-C12	1,39 Å	(0,020 Å)
C21-C22-C23	121,2	(1,7)	C12-C13	1,40	(24)
C22-C23-C24	119,6	(2,2)	C13-C14	1,38	(21)
C23-C24-C25	119,9	(1,8)	C14-C15	1,40	(23)
C24-C25-C26	120,7	(1,8)	C15-C16	1,41	(24)

Tabelle III (Fortsetzung):

C16-C11	1,40 Å	(0,021 Å)	C33-C34	1,40 Å	(0,031 Å)
C21-C22	1,40	(28)	C34-C35	1,39	(30)
C22-C23	1,41	(28)	C35-C36	1,40	(26)
C23-C24	1,39	(30)	C36-C31	1,40	(22)
C24-C25	1,40	(35)	C14-Br	1,91	(16)
C25-C26	1,41	(28)	C11-P	1,82	(16)
C26-C21	1,41	(22)	C21-P	1,80	(15)
C31-C32	1,42	(26)	C31-P	1,79	(15)
C32-C33	1,41	(26)	P-S	1,95	(7)

7,1.1. Allgemeiner Überblick.

Einen Überblick über den Bau des Moleküls vermitteln die perspektivischen Darstellungen in den Abb. 12 und 13. Der Bildmittelpunkt wird in beiden Fällen von dem Benzolring C_{1j} beherrscht, dessen Ringachse in Abb. 12 nach oben hinten und in Abb. 13 nach oben vorn verläuft. Die Blickrichtung ist in beiden Fällen ungefähr die gleiche, lediglich mit umgekehrtem Richtungssinn. Zwei wesentliche Strukturdetails werden durch diese Abbildungen deutlich: a) die räumliche Verteilung der vier Bindungen am Phosphoratom, die in recht guter Annäherung auf die Eckpunkte eines regulären Tetraeders gerichtet sind und b) die auf die durch S,P,C_{i1},C_{i4} definierte Ausgleichsebene bezogenen Anstellwinkel der Benzolringebenen.

Wählt man in dieser Bezugsebene eine Blickrichtung vom Phosphor - zum paraständigen Kohlenstoffatom, so ist der Anstellwinkel als derjenige definiert, um den die Ausgleichsebene in Uhrzeigerrichtung gedreht werden muß, bis sie mit der Benzolringebene zur Deckung gelangt. Die Anstellungen aller drei Ringsysteme sind gleichsinnig und die Anstellwinkel betragen für den substituierten Ring 72,6°, für den Ring C_{2j} 17,0° und für den Ring C_{3j} 27,5°.

Die großen Unterschiede in den Anstellwinkeln erscheinen auf den ersten Blick recht interessant. Es muß bei der

Interpretation der beobachteten Unterschiede aber berücksichtigt werden,daß eine nicht allzu große Drehung der Benzolringebenen um die Ringachsen auch in energetisch nicht optimale Konstellationen sicher nur einen geringen Energieaufwand erfordern dürfte. Im Vergleich hierzu sind die Energieunterschiede,die bei veränderten Anordnungen der einzelnen Molekeln in der Elementarzelle auftreten,wesentlich größer. Das heißt,daß die in einer Kristallstruktur stets vorhandenen rivalisierenden Bedingungen der optimalen Raumerfüllung und der COULOMBschen Abstoßungen sich auf die Anordnung der Ringebenen am ehesten auswirken können. Es ist daher durchaus damit zu rechnen,daß die Molekel in der Kristallstruktur nicht ohne weiteres mit einer freien Molekel übereinstimmen muß.

Abb. 12. Perspektivische Darstellung der Molekel.- Die Ringachse des substituierten Ringes läuft in die Papierebene hinein.

Abb. 13. Perspektivische Darstellung der Molekel.- Die Ringachse des substituierten Ringes tritt aus der Papierebene heraus.

Für die freie Molekel wäre eine Symmetrie derart zu erwarten, daß die durch P - C_{21} - C_{24} und P - C_{31} - C_{34} definierten Ringachsen spiegelsymmetrisch zu der durch S, P, C_{11}, C_{14}, Br definierten Ausgleichsebene angeordnet sind. Dieses zu erwartende Bauprinzip ist im Kristall exakt verifiziert. Die Abweichungen der auf den Ringachsen befindlichen Atome C_{21}, C_{24}, C_{31} und C_{34} von der Spiegelebene betragen 1,453 ; 3,776 ; -1,475 und -3,786 Å. Die genaue Befolgung der Spiegelsymmetrie ist damit innerhalb der Standardabweichungen gewährleistet.

7,1.2. Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel.

Die in diesem Abschnitt zu diskutierenden Größen befinden sich aufgelistet in Tabelle 3. Zunächst sollen die drei aromatischen Ringsysteme isoliert betrachtet werden. Der theoretisch zu erwartende Wert [16]) für eine aromatische (C - C) - Bindung liegt bei 1,395 Å. Die größte positive Abweichung hiervon zeigt die Bindung $C_{31} - C_{32}$ (1,419 Å), die größte negative Abweichung die Bindung $C_{13} - C_{14}$ (1,385 Å). In beiden Fällen wird jedoch der theoretische Wert durch die einfache Standardabweichung weitgehend überdeckt. Das arithmetische Mittel für die 18 Bindungen innerhalb der Ringe beträgt 1,401 Å. Die nach $\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2/[n(n-1)]}$ definierte Streuung des Mittelwertes (x = experimentell ermittelte Bindungslänge, $\bar{x}$ = arithmetisches Mittel über n = 18 Bindungslängen) beträgt 0,002 Å. Damit weichen die aromatischen Ringbindungen im Mittel geringfügig nach etwas zu hohen Werten ab. Da aber von den Einzelwerten kein einziger eine Abweichung von der Theorie zeigt, die über die einfache Standardabweichung hinausgeht, sollte die Abweichung des Mittelwertes keinesfalls als signifikant angesehen werden.

Für die 18 C - C - C - Bindungswinkel innerhalb der Ringe resultiert als Mittelwert 119,96° mit einer Streuung von 0,23°. Der zu erwartende Winkel von 120° ist eindeutig verifiziert. Die maximale Abweichung bei den Einzelwerten zeigt der Winkel $C_{14} - C_{15} - C_{16}$ (117,93°) mit einer Differenz zum experimentellen Mittelwert von 2,03° und zu 120° von 2,07°. Diese Abweichung liegt nicht mehr innerhalb der einfachen, jedoch noch eindeutig innerhalb der doppelten Standardabweichung, so daß diese Abweichung nicht als signifikant gewertet werden sollte.

Bei einer an unserem Institut von W.DREISSIG durchgeführten, bisher noch nicht publizierten Strukturaufklärung des p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinoxids wurde jedoch eine stauchende Wirkung des Bromatoms auf den substituierten Ring durch als signifikant zu wertende Abweichungen von den

normalen Bindungswinkeln aufgefunden. Möglicherweise zeigt die hier zu diskutierende Verbindung den gleichen Effekt. In Übereinstimmung hiermit wäre,daß der Winkel C_{13} - C_{14} - - C_{15} (121,41°) stumpfer und der Abstand C_{11} - C_{14} kürzer als von der Theorie gefordert gefunden wurden. Diese stauchende Wirkung muß in den anderen Bindungswinkeln wieder ausgeglichen werden. Die relativ hohe Abweichung des Winkels C_{14} - C_{15} - C_{16} kann durchaus auf so einem Ausgleichseffekt beruhen. Da die Abweichungen des Winkels C_{13} - C_{14} - - C_{15} und des Atomabstandes C_{11} - C_{14} im Vergleich zur Theorie aber nicht die einfachen Standardabweichungen überschreiten,kann hier auf eine eindeutige Signifikanz bezüglich des Staucheffektes nicht geschlossen werden.

Die bereits seit langem bekannte und experimentell gesicherte,auf der sp^2 - Hybridisierung und der Aromatisierung des Benzolringes beruhende ebene Form desselben ist in der untersuchten Verbindung wie folgt verifiziert: In den beiden unsubstituierten Ringen kommen Abweichungen von der besten Ausgleichsebene durch die sechs Kohlenstoffatome,die die einfache Standardabweichung überschreiten,nur in unwesentlichem Maße vor. Im Ring C_{3j} wird die Standardabweichung 0,008 von den Atomen C_{31} (0,011 Å) und C_{34} (0,009 Å) überschritten. Die Standardabweichung für die beste Ausgleichsebene des Ringes C_{2j} beträgt 0,010 und wird von C_{23} (0,011) und C_{24} (0,014) überschritten. Für den substituierten Ring liegen die entsprechenden Werte allgemein höher: Standardabweichung 0,026 ; stärkste Abweichungen C_{11} (0,035 Å), C_{12} (0,027 Å) und C_{14} (0,029 Å). Man könnte hierdurch zu der Auffassung gelangen,den substituierten Ring als leicht aufgerauht oder uneben anzusehen und einen gewissen Ausgleich des oben besprochenen Stauchungseffektes auch in den Raum hinein zuzulassen. Dieser Schluß ist auf Grund der angegebenen Fakten allein nicht zulässig,da in die Berechnung der Standardabweichungen der besten Ausgleichsebenen nur die Streuung der einzelnen Atome in Bezug auf diese Ebene eingeht,jedoch die Tatsache unberücksichtigt bleibt,daß die

Atomlagen selbst bereits mit Fehlern behaftet sind. Bei Berücksichtigung dieser Sachlage wird selbst die stärkste Absolutabweichung von der Ausgleichsebene, die das Atom C_{11} zeigt und die 0,009 Å beträgt, praktisch bedeutungslos.

Ein wichtiges und sehr interessantes Strukturdetail sind die Bindungswinkel am Phosphor. Sie sind allgemein deutlich und signifikant in starkem Maße dem Tetraederwinkel angenähert und stehen damit im Gegensatz zu denen der Verbindungen Triphenylphosphin [17]) und p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphin [18]). Das dürfte ein Hinweis auf die Verschiedenartigkeit des Bindungscharakters sein. Diese Feststellung ist in völligem Einklang mit bindungstheoretischen Betrachtungen. In den obigen Verbindungen ist das Phosphoratom dreibindig. Der Bindungscharakter sollte überwiegend kovalent sein. Die Bindungsorbitale des Phosphoratoms wären im Idealfall als unhybridisierte reine p - Orbitale anzusehen. Dies würde Valenzwinkel von 90° erfordern. Eine Aufweitung des theoretischen Valenzwinkels ist jedoch möglich. Sie wird bereits beim PH_3 beobachtet. Diese Aufweitung kann mit dem reinen Platzbedarf der Bindungspartner, wobei bei stärker polaren Verbindungen noch zusätzlich COULOMBsche Kraftwirkungen in Rechnung zu stellen sind, erklärt werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Annahme, daß die bindenden Orbitale am Phosphoratom lediglich überwiegend p - Charakter besitzen, jedoch ein geringer Hybridanteil nicht auszuschließen ist. Durch den verhältnismäßig großen Raumbedarf und die Sperrigkeit einer Anordnung von drei Ringen an einem Zentralatom sollte die Aufweitung der Bindungswinkel in überwiegendem Maße durch sterische Effekte bedingt sein.

wird das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms bindungsanteilig und bindet es einen vierten Bindungspartner, wie es beim p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid der Fall ist, muß bei einer rein sterischen Betrachtungsweise der Platzbedarf des Schwefelatoms berücksichtigt werden. Die Bindungswinkel C - P - C sollten dann konstant bleiben oder

sich sogar wieder etwas verengen. Wie die vorliegende Arbeit und die zu gleicher Zeit von W.DREISSIG am p-Br- und p-Cl-Phenyl-diphenyl-phosphinoxid durchgeführten Untersuchungen zeigen,ist das Gegenteil der Fall. Dies kann nur durch einen veränderten Bindungscharakter erklärt werden, wobei die starke Annäherung an den Tetraederwinkel die Annahme einer sp^3 - Hybridisierung nahelegt. Diese Annahme wird durch die Tatsache bekräftigt,daß bei den drei Phosphinchalkogeniden im Vergleich zu den beiden erwähnten Triarylphosphinen die drei P - C - Bindungen signifikant verkürzt sind,und zwar im Mittel um $0,02_2$ Å. Das ist qualitativ in Übereinstimmung mit den von PAULING [19]) angegebenen relativen Bindungsstärken für eine p - Bindung (1,73) und eine sp^3 - Bindung (2,00).

Über den Charakter der (P - S) - Bindung kann allein aus der aufgefundenen Bindungslänge zwischen dem Phosphor - und dem Schwefelatom nichts ausgesagt werden. Sie wird mit $1,95_3$ Å um fast 0,1 Å länger gefunden als in entsprechenden Tabellenwerken [16]) [20]) angegeben. Da die Tabellenwerte sich hauptsächlich auf anorganische Verbindungen stützen,ist dieser Vergleich nur insofern sinnvoll,als daß er die Aussage zuläßt,daß der Bindungscharakter der (P - S) - Bindung in der untersuchten organischen Molekel zweifelsfrei ein anderer ist. Die starke Aufweitung der (P - S) - Bindung scheint allgemein aufzutreten,wenn an das Phosphoratom mindestens ein aromatischer Ring direkt gebunden ist,denn P.J.WHEATLEY [21]) bestimmte in der 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl--diphosphindisulfid - Molekel den (P - S) - Abstand sogar zu 1,98 Å.

Eine weitere Abweichung stellt in Analogie zu den von W.DREISSIG untersuchten Verbindungen auch die (Br - C) - - Bindungslänge dar,die mit $1,90_7$ Å im Vergleich zu Tabellenwerten um ca. 0,05 Å signifikant länger gefunden wurde. Bei eingehenderem Literaturstudium stellt sich hier sogar die Frage,ob die Angabe eines allgemeinen Tabellenwertes

Br - $C_{arom.}$ überhaupt noch sinnvoll ist,da allem Anschein nach durch weitere Substituenten am Ring die (Br - C) - Bindung erheblich beeinflußt wird. Den stärksten aufweitenden Einfluß auf diese Bindung scheinen Substituenten in para - - Stellung zum Halogen auszuüben und zwar immer dann,wenn der Substituent a) bindungsmäßig völlig abgesättigt ist, b) freie Elektronenpaare in starkem Maße bindungsanteilig werden,d.h. bei polaren Gruppen als para - Substituenten oder c) bei zwei Substituenten in para - Stellung,die auf das konjugierte Doppelbindungssystem ungefähr gleiche E - Effekte ausüben. Für den Fall a) ließe sich die von C.HAUW [22]) aufgeklärte Struktur des 9-Äthyl-10-Br-anthrazens mit (C - Br) = 1,89 Å anführen. Als Beispiele für den Fall b) seien hier die Verbindungen Anti-8-Tricyclo-[3,2,1,0]-octyl- -p-Br-benzolsulfonat [23]) und Di-p-Bromphenylsulfon [24]) mit (C - Br) - Bindungslängen von 1,90 bzw. 1,89 Å angeführt. Am stärksten ist die gegenseitige Störung der Substituenten im Fall c),wo sich für das 9,10-Dibromanthrazen [25]) sogar eine (C - Br) - Bindungslänge von 1,93 Å anführen läßt. Daß für die Fälle a) und b) tatsächlich die Absättigung des Bindungspartners maßgebend ist,zeigt sich an der Struktur des Di-p-Bromphenyläthers [26]),bei der die (C - Br) - Bindung mit 1,83 Å eher noch kürzer als normal ist.

Während,wie weiter oben ausgeführt wurde,die Bindungslänge zwischen dem Phosphor - und Schwefelatom zunächst keine Aussage über den Bindungscharakter in dieser Gruppe zuläßt,deuten die Bindungsabstände (P - C_{i1}) darauf hin,daß die (P - S) - Bindung nicht als rein semipolar anzusprechen ist,da aus einem Vergleich mit den von W.DREISSIG untersuchten Verbindungen geschlossen werden kann,daß eine Wechselwirkung zwischen dem Chalkogenatom und dem Halogensubstituenten vorhanden ist. Diese Möglichkeit sollte aber nur dann vorhanden sein [1]),wenn die Bindung innerhalb der Chalkogen - - Phosphor - Gruppe einen d_π - p_π - Charakter aufweist. Auf eine Wechselwirkung Chalkogen - Halogen weist nämlich die merkwürdige Tatsache hin,daß W.DREISSIG im p-Cl-Phenyl-di-

phenyl-phosphinoxid für den (P - C) - Atomabstand drei gleiche Bindungslängen,den Abstand des Phosphoratoms zum substituierten Ring in der gleichartigen Brom - Verbindung dagegen verkürzt fand. Der gleiche Effekt einer verkürzten (P - C) - Bindung deutet sich auch beim p-Br-Triphenylphosphin an [18]). Beim p-Br-Phenyl-diphenyl-phosphinsulfid ist dagegen die Bindung zum substituierten Ring länger als zu den beiden unsubstituierten Ringen. Aus diesen unterschiedlichen Bindungslängen muß geschlossen werden,daß beim bromsubstituierten Phosphinsulfid der substituierte Ring bei der Mesomerie der gesamten Molekel benachteiligt ist,daß sich beim entsprechenden Phosphinoxid die Verhältnisse umkehren und daß beim chlorsubstituierten Phosphinoxid alle drei Ringe gleichberechtigt an der Gesamtmesomerie teilhaben. Den gleichen Gang weisen die Differenzen der Elektronegativitäten [19]) zwischen dem Chalkogen und dem Halogen auf. Es spricht nichts dagegen,sie als Erklärung für diesen Effekt heranzuziehen. Die Differenzen betragen für (O - Cl) 0,5 ; für (O - Br) 0,7 ; für (S - Br) dagegen -0,3. Es muß an dieser Stelle aber darauf verwiesen werden,daß die Aussagen über den Bindungscharakter Phosphor - Chalkogen auf Grund der Unterschiede in den (P - C) - Bindungslängen lediglich als Hinweis zu werten sind,da die Abweichungen nicht genügend eindeutig außerhalb der Signifikanzgrenze liegen.

7,2. Bemerkungen zur Packung in der Elementarzelle.

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in drei verschiedenen Projektionen auf den Abbildungen 14,15 und 16 dargestellt. Abb. 14 zeigt zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit parallel zur y - Richtung auf die Ebene x,z projiziert. In Abb. 15 ist eine Projektion parallel zur z - Richtung senkrecht auf die Ebene x·sinß,y ebenfalls in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Eine Projektion aller vier in der Zelle enthaltenen Moleküle parallel zur x - Richtung auf die Ebene y,z·sinß stellt Abb. 16 dar.

Statt der einzelnen Kohlenstoffatome mußte hier auf die Abbildung schraffierter Ringebenen zurückgegriffen werden,da die Atome derart ungünstig überlappen,daß eine andere Abbildung völlig unübersichtlich gewesen wäre.

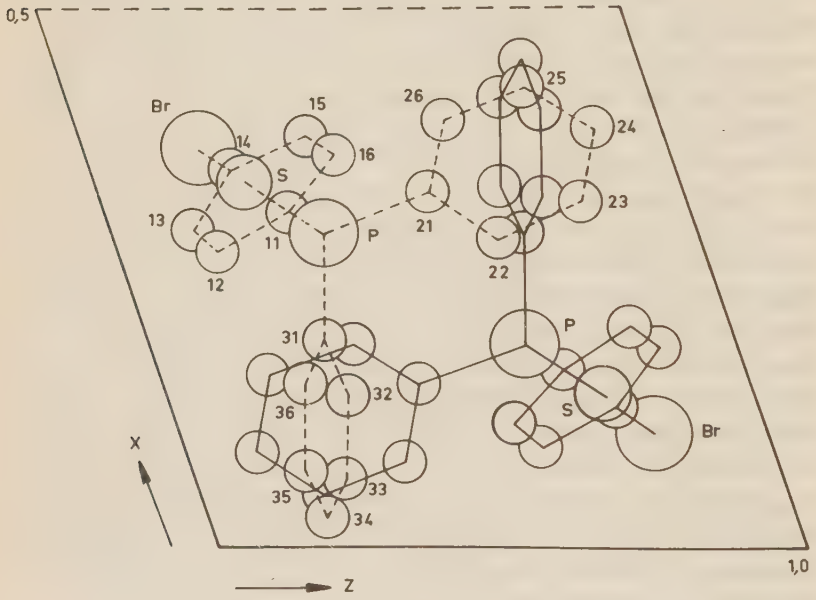

Abb. 14. Projektion einer asymmetrischen Zelleinheit parallel y senkrecht auf x,z.

Wie die Abbildungen zeigen,ist die Struktur extrem räumlich gebaut. Die Moleküle sind in Richtung der y - Achse recht verzahnt ineinandergeschoben,was besonders durch Abb. 16 veranschaulicht wird. Irgendeine Vorzugsrichtung der Hauptvalenzen ist nicht zu erkennen. Sie war aber auch kaum zu erwarten,da sich im Molekül durch die tetraedrische Bindungsverteilung am Phosphoratom und die Ringanstellungen keine ebenen,parallel ausgerichteten Strukturdetails befinden. Eine Überprüfung mehrerer intermolekularer (H - H) - - Distanzen ergab keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhan-

densein irgendwelcher Nebenvalenzen oder starker sterischer Störungen.

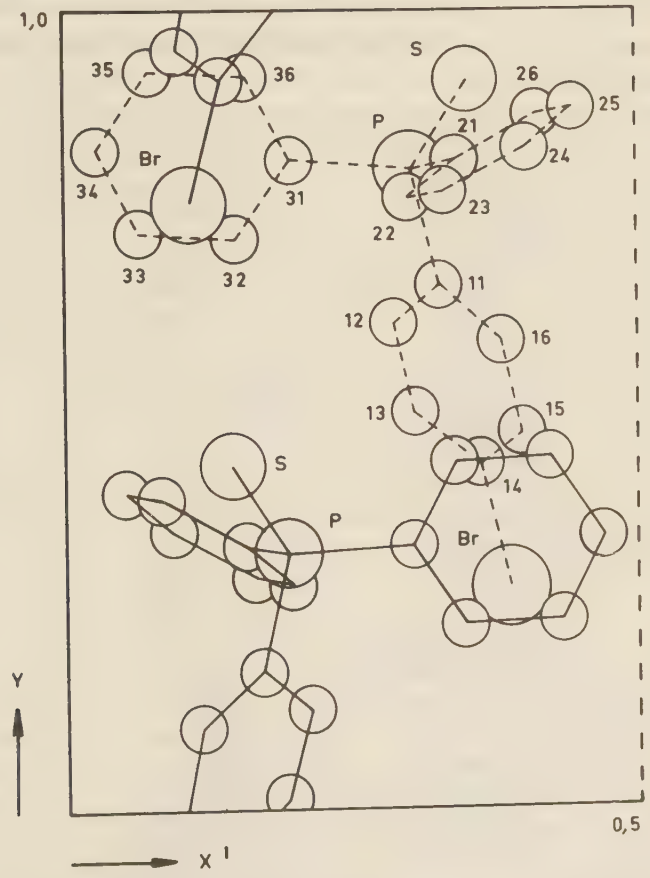

Abb. 15. Projektion einer asymmetrischen Zelleinheit parallel z senkrecht auf x.sinß,y.

Das Prinzip der dreidimensionalen Verschachtelung der Moleküle ineinander beim räumlichen Aufbau ist in zwei Richtungen durchbrochen. Die Abb. 14 und 15 lassen deutlich er-

kennen,daß die Gesamtstruktur von Ebenen (0,y,z),(1/2,y,z) ... durchzogen ist,die nicht von Hauptvalenzen durchstoßen werden und die sich daher sowohl als Spaltfläche als auch für Gleitungen als prädestiniert anbieten. Letzteres besonders deshalb,weil eine Verschiebung innerhalb dieser Ebenen in weiten Grenzen kaum auf eine ernsthafte sterische Hinde-

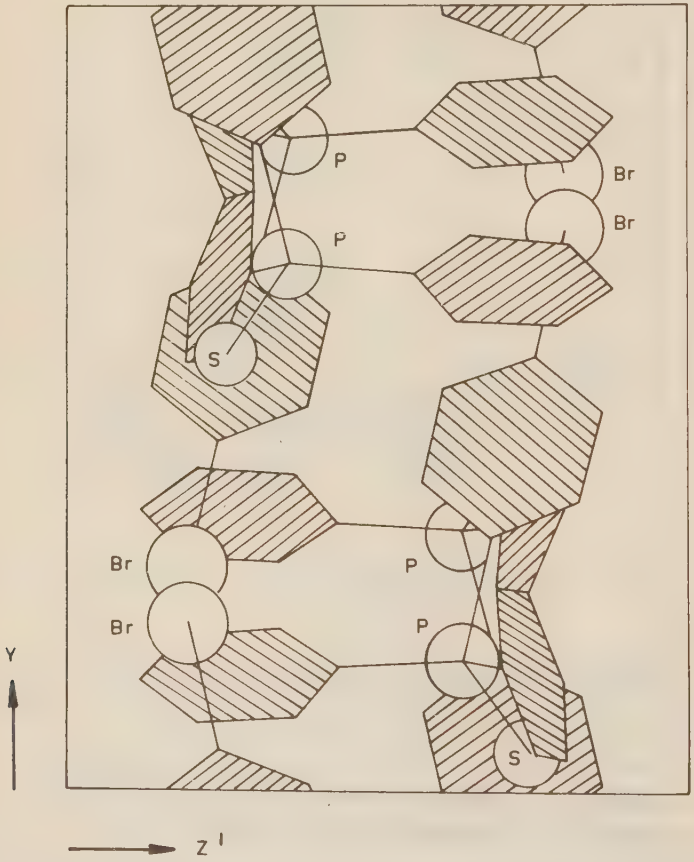

Abb. 16. Projektion einer Elementarzelle parallel x senkrecht auf y,z·sinß.

rung stößt. Das Gleiche gilt,wie ein Vergleich der Abbildungen 14 und 16 zeigt,ebenfalls für die Ebenen (x,y,0), (x,y,1)... . Über die danach zu erwartende bevorzugte Spaltbarkeit wurden wegen der geringen Kristallgröße keine weiterführenden Versuche durchgeführt.

Wenn auch eine Gleitung parallel der angegebenen Flächen sterisch weitgehend unbehindert ist,bleibt die Frage offen, inwieweit sie durch COULOMBsche Kräfte eingeengt wird,denn das grundlegende Motiv für den Bau der Gesamtstruktur scheint die Erreichung maximaler intermolekularer Abstände zwischen den Bromatomen und den (P - S) - Gruppen untereinander und auch wechselseitig zu sein,soweit dies mit dem Prinzip der optimalen Raumerfüllung nur irgend vereinbar ist. Der extrem weite Abstand zwischen den erwähnten Atomen und Atomgruppen wird am besten ersichtlich bei einem Vergleich der Abbildungen 14 und 15. Dabei ist zu beachten,daß durch die Raumgruppensymmetrie $P2_1/a$ sich die x,z - Projektion in x - Richtung bereits nach jeweils 0, 1/2 usw. translatorisch wiederholt,so daß obiger Vergleich verdeutlicht,daß die erwähnten großen intermolekularen Abstände sowohl innerhalb einer Zelle als auch zu Nachbarzellen gewährleistet sind.

Auf eine Diskussion der Temperaturfaktoren bzw. der durch sie zu erhaltenden Schwingungsellipsoide soll hier bewußt verzichtet werden,da sie bei Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate sehr stark von den Ungenauigkeiten in der Intensitätsmessung beeinflußt werden,so daß ihre vernünftige physikalische Interpretation nur bei genaueren Meßmethodiken als die hier verwendete WEISSENBERG - - Technik möglich wird. Daß selbst bei wesentlich genauer arbeitenden Zählrohrdiffraktometern der Temperaturfaktor verfälscht wird,geht aus einem auf internationaler Ebene durchgeführten Test [27]) hervor. Hierbei zeigte sich bei Vergleich von unabhängigen,an einem kugelig geschliffenen CaF_2 - Einkristall durchgeführten |F| - Bestimmungen,daß

Einzelmeßreihen zum Mittelwert Fehler aufwiesen,die deutlich von $s = (h^2 + k^2 + l^2)$ in unterschiedlicher funktioneller Weise abhängen und sich daher verfälschend auf den Temperaturfaktor auswirken müssen.

8. Zusammenfassung.

Auf der experimentellen Grundlage röntgenographischer Einkristallaufnahmen nach dem Drehkristall - und WEISSENBERG - Verfahren wurden die Gitterparameter der monoklinen Elementarzellen für die Verbindungen p-Cl- und p-Br-Phenyl--diphenyl-phosphinsulfid bestimmt. Vergleiche dieser Gitterparameter sowie der auf WEISSENBERG - Aufnahmen der Gitternetzebenen h0l - h7l basierenden PATTERSON - Synthesen ergaben Isotypiebeziehungen zwischen den beiden Strukturen. Die PATTERSON - Synthese der Brom - Verbindung konnte in Bezug auf die drei Schweratome gedeutet werden. Anschließende Verfeinerungen wurden über FOURIER - Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Es resultierten die Koordinatentripel aller 21 Atome der asymmetrischen Formeleinheit (ausschließlich Wasserstoff) der in C_{2h}^5 - $P2_1/a$ kristallisierenden Substanz. Von der Chlor - - Verbindung stehen die Koordinatentripel zur Verfügung,die nur einer weiteren Verfeinerung unterworfen zu werden brauchen.

Neben diesen Koordinatentripeln sind ein Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie die Bindungslängen und - winkel tabellarisch gegeben. Letztere werden unter bindungstheoretischen Gesichtspunkten diskutiert und machen einen starken sp^3 - Charakter der Bindungen am Phosphor sowie eine Bevorzugung der unsubstituierten Ringe bzw. Benachteiligung des substituierten Ringes an der Mesomerie der Gesamtmolekel wahrscheinlich. Die Beteiligung von p_π - d_π - Orbitalen an der (S - P) - Bindung ist anzunehmen,da,wie Vergleiche mit ähnlichen Triarylphosphinen zeigen,Wechselwirkungen zwischen dem para - Halogensubsti-

tuenten und dem Chalkogenatom vorzuliegen scheinen.

9. Literaturverzeichnis.

1) H.Goetz, F.Nerdel, K.-H. Wiechel
Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1963)
2) H.Goetz, F.Nerdel, E.Busch
Liebigs Ann. Chem. 665, 14 (1963)
3) G.A.Sim
Comp. Methods and the Phase Problem in X - Ray - - Crystal Analysis, Oxford, Pergamon Press (1961)
4) C.Hartley
Diplomarbeit, Techn. Universität Berlin, (1965)
5) C.Hartley, H.J.Kuhn, K.Plieth, P.Zäske
Naturwiss. 52, 12 (1965)
6) K.Sagel
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer - Verlag (1958)
7) G.Ruban
Inst. f. Kristallographie der Freien Univ. Berlin, Beschreibung der POESIA - Programme GIT 3, RF 15, RF 16, PAT, unveröff. Privatmitt.
8) K.Weber
Acta Cryst. 16, 535 (1963)
9) M.J.Buerger
Vector Space and its Application in Crystal - Structure investigation, John Wiley a. S., Inc., New York (1959)
10) E.R.Howells, D.C.Phillips, D.Rogers
Acta Cryst. 3, 210 (1950)
11) B.Dawson
Proc. Roy. Soc. (London A) 298, 255 (1967)
12) B.Dawson
Proc. Roy. Soc. (London A) 298, 264 (1967)
13) M.Renninger
Z. Physik 106, 141 (1937)

14) Deutsches Rechenzentrum Darmstadt
X - RAY - 63, Program System for X - Ray Crystallography for the IBM 709 - 7090 - 7094, The Dept. of Chemistry at The Univ. of Washington, Seattle and The Univ. of Maryland, College Park, Ed. of April 1965

15) L.Bragg (Edt.)
The Crystalline State III,S.46, G.Bell and Sons Ltd., London 1966

16) L.E.Sutton, A.D.Mitchell, L.C.Cross (Edt.)
Tables of interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, Burlington House, London W1 (1958)

17) J.J.Daly
J. chem. Soc. (London), 3799 (1964)

18) H.J.Kuhn
Dissertation Techn. Univ. Berlin (1968)

19) L.Pauling
Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. (1962)

20) K.Lonsdale (Edt.)
International Tables for X - Ray Crystallography III The Kynoch Press, Birmingham, England, (1962)

21) P.J.Wheatley
J. chem. Soc. 523 (1960)

22) C.Hauw
Acta Cryst. 13, 100 (1960)

23) A.C.Macdonald, J.Trotter
Acta Cryst. 18, 243 (1965)

24) J.Toussaint
Bull. Soc. chim. Belg. 54, 319 (1945)

25) J.Trotter
Acta Cryst. 11, 564 (1958)

26) O.J.Toussaint
Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15, 86 (1964)

27) J.K.Mackenzie, V.W.Maslen
Acta Cryst. A24, 628 (1968)

Lebenslauf

Am 7.9.1936 wurde ich,Peter Zäske,als Sohn des Kraftfahrers Ernst Zäske und seiner Ehefrau Gertrud,geb. Bartelt, in Stettin geboren.

Im Herbst 1942 wurde ich eingeschult und nach einem Jahr nach Sternhof in Hinterpommern evakuiert. Vor der heranrückenden Ostfront flohen wir im Herbst 1944 nach Neustrelitz in Mecklenburg. Dort beendete ich nach dem Umsturz die achtklassige Volksschule,besuchte ab 1951 die Clara - Zetkin - Oberschule und bestand im Frühjahr 1955 das Abitur.

Im September 1955 begann ich das Studium der Chemie an der Ernst - Moritz - Arndt - Universität in Greifswald. Aus politischen Gründen mußte ich mein Studium zu Beginn des 5. Semesters unterbrechen und konnte es erst im Wintersemester 1958/59 an der FU in Berlin wieder aufnehmen. Vor Semesterbeginn arbeitete ich bei der Schering AG zwei Monate als Chemiearbeiter.

Am 23.11.1959 bestand ich das Vordiplom. Den Titel eines Diplomchemikers erhielt ich am 10.5.1963. Die Diplomarbeit über die Dehydratisierung von Salzhydraten führte ich wegen apparativer Gegebenheiten am Institut für Mineralogie der FU unter der Anleitung von Dr. habil. K. Kohler aus.

Am 16.5.1963 begann ich am Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie der TU unter Herrn Professor Dr. K. Plieth mit der vorliegenden Arbeit und wurde im Juni 1963 wissenschaftlicher Mitarbeiter im privatrechtlichen Dienstverhältnis an der TU Berlin. Am 22.7.1963 heiratete ich die Mineralogiestudentin Sigrid Schühle. Im Jahr 1964 begann ich nebenher als freier Referent für das Chemische Zentralblatt zu arbeiten. Am 21.2.1965 wurde mein Sohn Siegmar geboren.

Durch die Berufung von Herrn Professor Dr. K. Plieth an das Institut für Kristallographie der FU endete mein Dienstverhältnis mit der TU am 30.6.1966 und ich wurde wissenschaftlicher Mitarbeiter an der FU. Im Juli 1967 wurde ich

wissenschaftlicher Assistent. Meine Töchter Petra und Irene wurden am 23.5.1968 geboren.

Meine akademischen Lehrer waren in den Fächern:

Anorganische Chemie:	die Professoren G.Bähr, K.F.Jahr und P.W.Schenk.
Organische Chemie:	die Professoren W.Lautsch, W.Broser und G.Manecke.
Physikalische Chemie:	die Professoren I.N.Stranski, K.Plieth und K.J.Vetter.
Mathematik:	Herr Professor Dr. R.Zurmühl und der Privatdozent Herr Dr. K.Engel.
Physik:	die Professoren W.Schallreuter und R.Honerjäger.
Mineralogie:	die Professoren K.R.Mehnert und H.Strunz.
Kristallographie:	Herr Professor Dr. K.Plieth und der Privatdozent Herr Dr. K.Kohler.
Meteorologie:	Herr Professor Dr. R.Scherhag.